

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Füüsika Instituut

Riho Raabe

**UV-valguse ja temperatuuriimpulsside koosmõju
eksperimentaalne uurimus gaasisensori kostele**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendaja: PhD, Raivo Jaaniso

Tartu 2017

UV-valguse ja temperatuuriimpulsside koosmõju eksperimentaalne uurimus gaasisensori kostele

Magistritöö

Riho Raabe

Lühikokkuvõte. Prooviti vähendada grafeenil põhinevate gaasisensorite energiatarvet. Selleks tuli katsetada sensori pideva optilise ergastamise või kuumutamise asemel erinevaid kütmise ja valgustamise režiime. Töö lõpus leiti mõõtemetoodika, mida kasutades on energiakulu umbes 5 mW.

Lisaks ehitati mõõteseade, mis võimaldas katseid sooritada. Selleks disainiti uus skeem ja trükkplaat ning pandi seade kokku. Mõõteseade tuli ka programmeerida ning arvutist seadme juhtimiseks kirjutati Pythonis kasutajaliides.

Töö käigus töötati välja uus lahendus sensori pakendamiseks.

Märksõnad: Grafeen, gaasisensor, Arduino

CERCS: P250, T110

Experimental study on the combined effect of UV light and heating pulses on the response of a gas sensor

Master's thesis

Riho Raabe

Abstract. Main goal was to try to reduce the power consumption of graphene based gas sensors. In order to achieve that, different heating and irradiating regimes were tested, instead of continuously heating or irradiating the sensor under UV light. A new measurement methodology was proposed, with average power consumption of about 5 mW.

Also a sensor testing device had to be built in order to do those experiments. A new schematic and a printed circuit board were designed and after that the device was assembled. Furthermore, the device had to be programmed and for managing the device, an user interface was programmed in Python.

During work a new packaging method for the sensor was developed.

Keywords: Graphene, gas sensor, Arduino

CERCS: P250, T110

Sisukord

Sissejuhatus.....	5
1. Teema ülevaade.....	6
1.1. Takistusliku gaasisensori tutvustus.....	6
1.2. Probleemi tutvustus.....	6
1.3. Töö eesmärk.....	7
2. Mõõteseade.....	8
2.1. Nõuded mõõteseadmele.....	8
2.2. Tehniline lahendus.....	9
2.2.1. Konstantse voolu allikas.....	10
2.2.2. Pingejaguri takisti valimine.....	11
2.2.3. Sensori mõõteskeem.....	12
2.3. Mõõteseadme ülevaade.....	14
2.4. Tarkvara.....	15
2.4.1. Mõõteseadme püsivara.....	15
2.4.2. Kasutajaliides.....	16
3. Eksperimendi ülesseade.....	18
3.1. Sensori pakendamine.....	18
3.2. Kogu katsesüsteem.....	20
4. Metoodika.....	22
4.1. Pingejaguri takisti valimine.....	22
4.1.1 Suurim väljundpinge muutuse vahemik.....	22
4.1.2. Suurim tundlikkus.....	23
4.2. Mikrokuumuti temperatuuri arvutamine.....	23
4.3. Sensori takistuse arvutamine.....	24
5. Tulemused ja analüüs.....	25
5.1. Koste ilma välise mõjutuseta.....	25
5.2. Koste UV-valgusega.....	26
5.3. Mikrokuumuti temperatuur erinevate küttepingetega.....	27
5.4. Mõõtetsetükkel impulsskütte korral.....	28
5.5. Sensori koste perioodilise kuumutamisega.....	29
5.6. Sensori koste UV-valguse ning perioodilise kuumutamisega.....	30
5.7. Valguse intensiivsuste võrdlus.....	31
5.8. Sensori koste kiiruse võrdlus.....	31
5.9 Analüüs.....	32
Kokkuvõte.....	33
Summary.....	34
Kasutatud kirjandus.....	35

Sissejuhatus

Gaasisensoreid kasutatakse näiteks keskkonnavalades mõõtmistes, teaduslikel eesmärkidel, meditsiinis, tööstusprotsesside juures ja siseõhu kvaliteedi jälgimisel. Nimetatud rakendused on olulised, kuid tavakodanike teadlikust ümbritseva õhu kvaliteedist nad palju ei suurenda. Rakendusi oleks rohkem, kui gaasisensoreid saaks kasutada näiteks kaasaskantavates seadmetes. Tänapäeva sensorid seda ei võimalda kuna pole piisavalt energiasäästlikud, täpsed või väikesed.

Leidub küll elektrokeemilisi või infrapuna gaasisensoreid, mis oleksid piisavalt täpsed ning energiasäästlikud, kuid nende mõõtmised jäävad parimal juhul mõne kuupsentimeetri piiresse. Näiteks infrapuna gaasisensori tööpõhimõte teeb selle miniaturiseerimise äärmiselt keerukaks.

Siin on suur eelis pooljuht-gaasisensoritel, millest väiksemate mõõdud jäävad mõne millimeetri piiresse [1, 2]. Nende peamiseks puuduseks on sensori kõrge töötemperatuuri tõttu kuumutamiseks tarvilik suur energiakulu. Üks võimalus energiasäästlikust tõsta on pideva kuumutamise asemel kasutada impulsskütet [3].

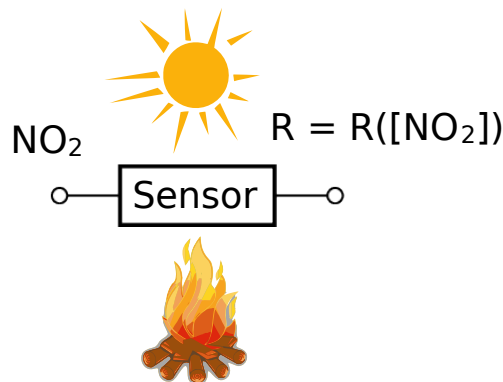
Käesolevas lõputöös proovitakse grafeenist gaasisensori energiakulu vähendada. Selleks katsetatakse nii impulsskütet kui ka sensori optilist ergastamist erinevates režiimides, mis on samuti näidanud häid tulemusi sensori koste parandamisel [4]. Kuna puudus võimalus antud katsete sooritamiseks, tuli ka vastav mõõtesead ehitada. Mõõteseadme ehitamine on lõputöö teiseks ülesandeks.

Käesolev lõputöö koosneb viiest peatükist. Esimene peatükk sisaldab uuritava sensori kirjeldust koos peamiste probleemide kirjeldusega. See osa algab takistusliku sensori tutvustusega ning lõpeb ülesande püstitusega. Teises peatükis tutvustatakse mõõtmiste sooritamiseks ehitatud seadet ning selle juhtimiseks loodud tarkvara. Kolmas peatükk käsitleb eksperimendi ülesseadet ning töö käigus välja töötatud lahendust sensori pakendamiseks. Neljandas peatükis kirjeldatakse metoodikat sensori takistuse ning ahju temperatuuri arvutamiseks. Viiendas peatükis esitatakse saadud mõõtetulemused koos analüüsiga.

1. Teema ülevaade

1.1. Takistusliku gaasisensori tutvustus

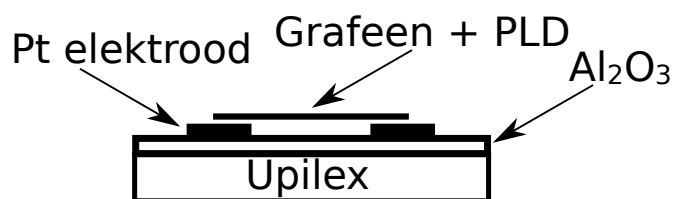
Gaasisensoreid võib rühmitada vastavalt nende tööpõhimõttele: takistuslikud, elektrokeemilised, infrapuna jt [2, 5]. Kõige lihtsamad neist on takistuslikud, mille korral gaas adsorbeerub sensori pinnale, muutes sensori elektritakistust. Antud muutuse põhjal on võimalik määrata gaasi kontsentratsiooni. Gaasisensorite olulised parameetrid on koste kiirus ning taastumine pärast gaasiga reageerimist. Üldiselt vajavad takistuslikud sensorid piisava koste ja taastumise kiiruse jaoks mingit välist mõjutust, milleks saab olla näiteks sensori kuumutamine või optiline ergastamine (UV-valgusega) [2, 5]. Joonisel 1 on seda kujutatud skemaatiliselt, kusjuures sensori takistus R sõltub NO_2 kontsentratsioonist ning sensori kostet on võimalik valguse või kuumusega mõjutada.



Joonis 1: Takistusliku gaasisensori kostet saab mõjutada valgustades ja kuumutades.

Peamiselt kasutatakse takistuslikes sensorites tundliku elemendina metalloksiidi (tihti on metalliks tina), süsiniknanotorusid või grafeeni. Metalloksiididel baseeruvad sensorid on kõige laiemalt levinud, kuid vajavad tööks kõrget temperatuuri ning tarbivad palju energiat. Lisaks mõjutab õhuniiskus nende kostet märgatavalt [6]. Üksikutel süsiniknanotorudel baseeruvaid sensoreid on keeruline viia masstootmisse [6]. Suur lootus on pandud grafeenil põhinevatele gaasisensoritele.

Paremal oleval joonisel on kujutatud antud töös uuritava grafeenil põhineva sensori lihtsustust. Õhukese polüamiid kile peale on kantud üliõhuke oksiidist nakkekiht, mille peal on platinast elektroodid. Elektroodide peal on grafeen, mis käitub



Joonis 2: Lihtsustatud skeem sensori ristlõikest.

joonisel 1 viidatud takistusliku elemendina. Tundlikkus erinevate gaaside osas saavutatakse grafeenile erinevaid lisandeid impulss-lasersadestades [7, 8].

1.2. Probleemi tutvustus

Õhu põhilisi saastegaase, mis on normidega reguleeritud ja mida riiklikud seirejaamad jälgivad, pole palju. Olgu need siinkohal üles loetud: SO_2 , NO_2 , NO , CO (tuntud kui vingugaas) ja O_3

(osoon). Kui nutiseadmed neid saastegaase mõõdaksid, tekiks lisaks personaalse saastedoosi jälgimisele ka teised rakendusvõimalused – sensoritega nutiseadmete tihevõrk koos hõreda (kuid suurema mõõtetäpsusega) seirejaamade võrguga võimaldaks seninähtamatu detailsusega kaardistada õhusaaste levikut ning koos modelleerimisega prognoosida täpselt „keemilist ilma“. Üks ninaga nutiseadme eluline kasutusvõimalus võiks olla ka sõidumarsruudi plaanimine mitte lühima sõiduaja, vaid minimaalse saastedoosi ehk siis potentsiaalselt vähima tervisekahjustuse riski järgi. Kui mürgiste gaaside või osakeste hulk oleks nutiseadmete abil ümbritsevas õhus igal ajahetkel jälgitav, suureneks ka inimeste teadlikkus õhukvaliteedist ning ühtlasi suhtutaks sellesse küsimusse märksa nõudlikumalt. Selline vahetu teave mõjutaks tõenäoliselt paljude inimeste jooksu- või kepikõnniraja valikuid ning oleks arvestatav faktor ka kinnisvara soetamisel. Soovides gaasisensoreid kasutada kaasaskantavates seadmetes, on olulisteks ka sensori mõõtmel ja madal energiakulu. Madal energiakulu seab omakorda piirangu väliste mõjutuste kasutamisele. [9]

Nutitelefoni energiakulu seisuolekus on umbes 270 mW [10]. Gaasisensori energiakulu peaks olema alla protsendi nutitelefoni energiakulust, et seda oleks mõistlik telefonis kasutada. Senised takistuslikult gaasisensorid vajavad umbes 50 mW võimsust [11, 12]. Leidub näiteks elektrokeemilisi sensoreid, mille energiatarve jääb 3 mW piiresse, kuid nende mõõtmel ei saa piisavalt väikseks teha [13]. Infrapunasensoritega on sama probleem [14].

Hea lahendus oleks takistuslike gaasisensorite võimsustarvet vähendada. Mõõtmel, hinna, tundlikkuse, eluea ja mitme muu parameetri poolest saaks neid juba kasutada.

1.3. Töö eesmärk

Töö eesmärk on välja töötada ja katsetada mõõterežiime, milles pideva optilise ergastamise või kuumutamise asemel kasutatakse impulss-kütmist ja -valgustamist. Suunitlusega pikemas perspektiivis leida väikese energiakuluga mõõtemetoodika.

Kirjeldatud katsete sooritamine nõuab eraldi mõõteseadet, mis on võimeline sensori mikrokuumutit impulssrežiimis kütma ning valgusdiodi kontrollima. Lisaks on vaja tiheda sammuga sensori ning mikrokuumuti takistust määrata. Kuna sobiv seade puudus, on töö teiseks eesmärgiks valmistada mõõteseadet, mis võimaldab vajalikke katseid sooritada.

2. Mõõteseade

2.1. Nõuded mõõteseadmele

Tähtsamad nõuded mõõteseadmele on järgnevad:

- Impulssrežiimi võimalus
- Peab võimaldama mõõta sensori ja ahju takistust
- Funktsionaalsus valgusdiodi kasutamiseks
- Tiheda mõõtesammu võimekus ($\sim 1\text{kHz}$)
- Suur maksimaalne voolutugevus ($\sim 200\text{mA}$)
- Kiire andmeside arvutiga, täisdupleks
- Võimalus valida pingejagaja takistit elektrooniliselt
- Võimekus kommertsiaalseid sensoreid kasutada
- Mitme sensori võimekus (sensornina)
- Õhutemperatuuri ja niiskuse sensori võimalus

Impulssrežiim on vajalik sensori lühiajaliseks kuumutamiseks ning mängib kriitilist rolli sensori energiakasutuse vähendamisel. Impulssrežiimi võimekus peab olema sensori mikrokuumuti kütmisel kui ka valgusdiodi kasutamisel. Sensori ja ahju takistuse mõõtmine on oluline sensori koste ja sensori temperatuuri määramisel. Mikrokuumuti temperatuur arvutatakse selle takistuse muudust kütmise ajal.

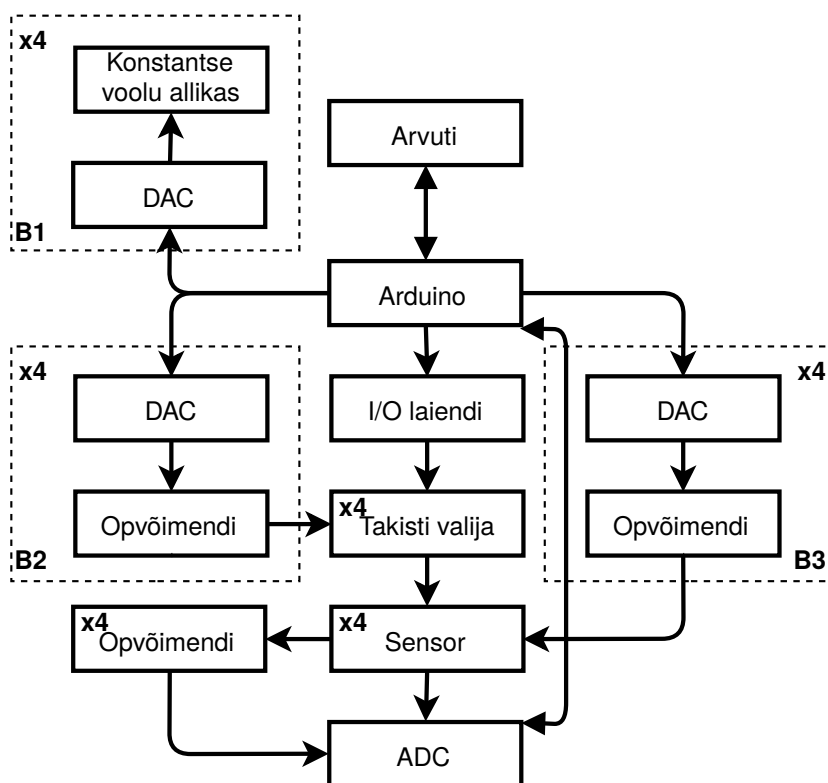
Kuna impulssrežiimis toimuvad muutused hüppeliselt, peab mõõteseade võimaldama neid detailselt näha. Antud seadmel valiti piisavaks diskreetimissageduseks 1000 mõõtmist sekundis. Lisaks on kommertsiaalseid sensoreid, mille kuumutamiseks on vaja suur voolutugevust. Valgusdiodi on samuti võimalik väga lühiajaliselt suure voolutugevusega juures kasutada. Sobivaks maksimaalse voolutugevuse piiriks sai valitud 200 mA.

Tiheda mõõtesammu tõttu tekib kiirelt palju andmeid, mida arvutile saata. Kõigi andmete edastamiseks peab andmeedastuskiirus olema võimalikult suur. Lisaks peab andmeside olema täisdupleks, võimaldades reaajas saata andmeid ning saada arvutilt uusi käske.

Mõõteseade peab võimaldama testida mitut sensorit korraga, kuna tulevikus on soov katsetada ka sensornina lahendust [15]. Lisaks võimaldab mitme sensori korraga testimine sooritada võrdlusmõõtmisi.

2.2. Tehniline lahendus

Süsteemi peamiseks komponendiks on Arduino Nano 3.0, mis suhtleb arvutiga ning juhib kogu mõõteseadme tööd, I/O laiendi MCP23S17 (I/O – ingl k *Input/Output*), mis võimaldab Arduinole lisa väljundviike juurde ühendada, kolm AD5684 digitaal-analoogmuundurit (DAC – ingl k *Digital to Analog Converter*), operatsioonvõimendid AD8534 ning analoog-digitaalmuundur MAX1230 (ADC – ingl k *Analog to Digital Converter*) erinevate pingete mõõtmiseks. Lisaks on



Joonis 3: Mõõteseadme üldine skeem.

konstantse voolu allikad valgusdiode valgu intensiivsuse reguleerimiseks ning pingejaguri takisti valijad, millega saab sensori mõõtmiseks automaatselt erinevate väärtustega takisteid lülitada.

Kuna mõõteseadme disainiti nelja sensori üheaegseks katsetamiseks, on mitmeid sama funktsionaalsusega komponente neli tükki, millele viitavad joonisel 3 vastavad märked kastide ülanurkades.

Joonisel 3, kastis B2 on digitaal-analoogmuundur ning pingejärgija. Nendega tekitatakse sensori takistuse määramiseks vajalik mõõtepinge. Järgmisena tuleb takisti valija, mis võimaldab automaatselt kolme takisti vahel lülitada. I/O laiendi lülitab takisteid, kuna ainult Arduino väljundviikudest ei jätku. Sensorist vasakul paiknev opvõimendi võimendab sensori pingelangu, samaaegselt eraldades analoog-digitaalmuunduri sisendi ülejäänud skeemist.

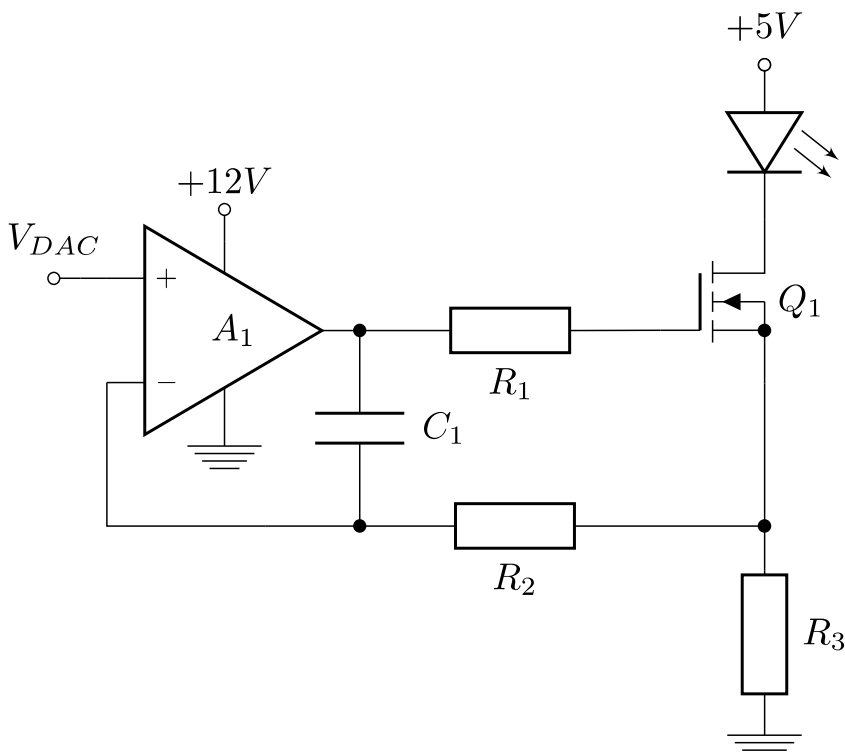
Kastis B3 olevad digitaal-analoogmuundur ja pingejärgija tekitavad mikrokuumuti kütmiseks ning samaaegselt kuumuti takistuse määramiseks vajaliku pinge. Pingejärgija suurendab analoog-digitaalmuunduri maksimaalset lubatavat voolutugevust. Mikrokuumuti pingelangu mõõdetakse otse, ilma võimenduseta.

Andmeside arvuti ja Arduino vahel on täisdupleks ning toimub üle universaalse järestiksiini kiirusel 1 Mbit/s. See võimaldab mõõteseadmel reaajas arvutile mõõtetulemusi saata ning samaaegselt arvutilt uusi käske saada.

2.2.1. Konstantse voolu allikas

Konstantse vooluallika tööpõhimõte seisneb operatsioonvõimendi negatiivse tagasiside omaduste ära kasutamisel. Tavalise pingejärgija korral on operatsioonvõimendi väljund otse ühenduses inverteersisendiga, mis hoiab negatiivse tagasiside abil väljundpinge ligikaudselt võrdsema mitteinverteersisendil oleva pingega.

Joonisel 4 kujutatud skeem töötab sarnaselt pingejärgijaga, kasutades negatiivset tagasisidet. Peamise erinevusena siin on tagasisideahelasse lisatud välja-



Joonis 4: Valgusdiodi intensiivsuse reguleerimise skeem (kontrollides valgusdiodi läbivat voolutugevust).

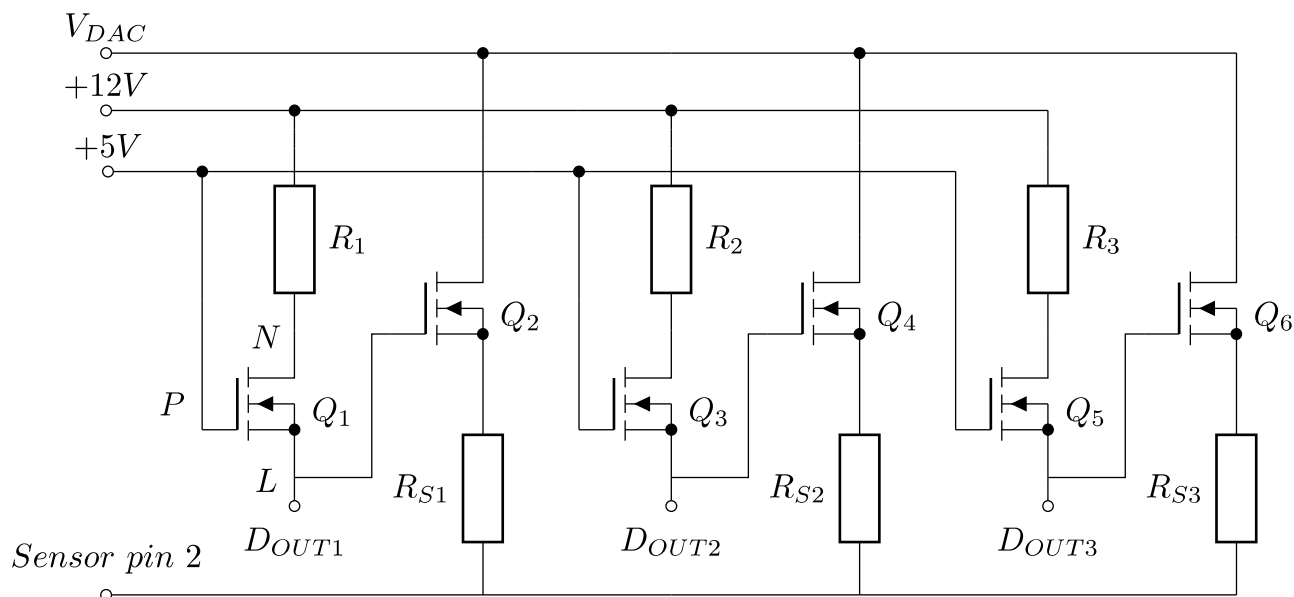
transistor Q_1 , mis avaneb paisupinge kasvades. Väljatransistori takistuse vähenedes suureneb voolutugevus läbi terve jadaahela, mis koosneb valgusdiodist (mille intensiivsust reguleeritakse), väljatransistorist Q_1 ning takistist R_3 . Voolutugevuse suurenedes kasvab vastavalt Ohmi seadusele pingelang takistil R_3 , mis omakorda suurendab pinget operatsioonvõimendi inverteersisendil. Ehk operatsioonvõimendi väljundpinge kasvades suureneb pinge inverteersisendil (sarnaselt pingejärgijaga). Operatsioonvõimendi avab väljatransistorit Q_1 kuni pingelang takistil R_3 on võrdne sisendpingega V_{DAC} . Järelikult saab valgusdiodi läbiva voolutugevuse arvutada valemist

$$I_{LED} = I_{R3} = \frac{V_{DAC}}{R_3}.$$

Kuna voolutugevused läbi takistite R_1 ja R_2 on lähedased nullile, võib pingelangud neil arvestamata jätta. Takisti R_2 ning kondensaator C_1 moodustavad tagasisideahelasse madalpääsfiltri ning takisti

R_1 piirab transistori Q_1 lülitamise voolu, mis on tingitud mahtuvusest väljatransistori paisu ja kanali vahel.

2.2.2. Pingejaguri takisti valimine



Joonis 5: Sensori pingejaguri ahela takisti valimine.

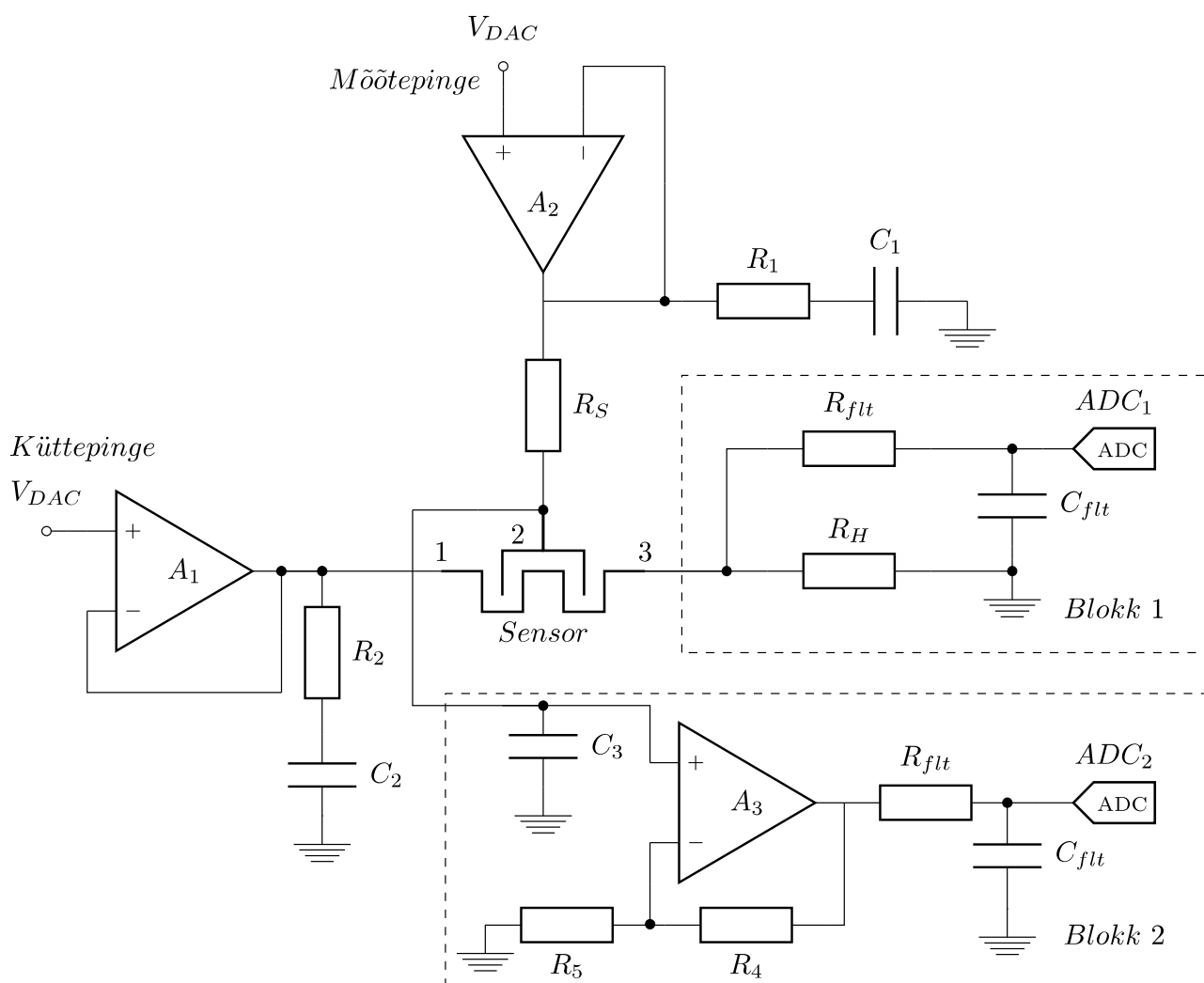
Joonisel 5 on kujutatud skeem, mis võimaldab elektrooniliselt pingejagurisse lülitada erinevate väärtustega takisteid (takisti R_{S1} , R_{S2} või R_{S3}). Antud süsteemis kasutatakse pingejagurit sensori takistuse määramiseks.

Kõik transistorid on n-juhtivusega indutseeritava kanaliga väljatransistorid, mis hakkavad juhtima kui paisu ja läte vaheline pinge ületab antud transistori lävipinge. Kuna takistid R_{S1} , R_{S2} ja R_{S3} asuvad allpool transistorite Q_2 , Q_4 ja Q_6 lätteid, võivad väikeste paisupingete korral takistitel tekkivad pingelangud antud transistorid sulgeda. Selle vältimiseks on lisatud väljatransistorid Q_1 , Q_3 ja Q_5 , mis võimaldavad väljatransistorite Q_2 , Q_4 , ja Q_6 paisupingeks lülitada kas 0 V või 12 V. Maksimaalne digitaal-analoogmuunduri väljundpinge ehk maksimaalne võimalik pingelang takistitel R_{S1} , R_{S2} või R_{S3} on 5 V.

D_{OUT1} , D_{OUT2} ja D_{OUT3} on ühenduses Arduino sisend-väljundviikudega laiendajaga MCP23S17, mis lülitab väljatransistorite Q_1 , Q_3 ja Q_5 lätetele pinge 5 V (transistorid Q_2 , Q_4 ja Q_6 avanevad) või ühendab skeemi nullpotentsiaaliga (transistorid Q_2 , Q_4 ja Q_6 sulguvad).

Väljatransistoritena Q_2 , Q_4 ja Q_6 on kasutusel IRF8734PbF, mille kanali takistus 10 V paisu ja läte vahelise pinge korral on umbes 3,5 mΩ. Kuna ülejäänud skeemis on takistused tuhandetes oomides, võib arvutustes antud väljatransistorite kanalite takistused arvestamata jätta.

2.2.3. Sensori mõõteskeem



Joonis 6: Sensori ja ahju takistuse mõõtmise skeem.

Sensori mõõteskeem koosneb neljast peamisest osast. Nendeks on kütte- ja mõõtepinge allikad ning sensori ja ahju takistuse mõõteblokid. Küttepinget kasutatakse sensoris oleva plaatinast mikrokuumuti soojendamiseks ning mõõtepinget sensori pingelangu mõõtmiseks. Blokk 1 ja blokk 2 on vastavalt ahju ja sensori pingelangu määramiseks.

Ahju takistuse määramiseks moodustub pingejagur sensoris ahju (joonisel 6 punktide 1 ja 3 vaheline osa) ja takisti R_H vahel, kus mõõdetakse pingelang takistil R_H . Sensori takistuse määramiseks moodustub kolmene pingejagur takistist R_S , sensorist (joonisel 6 punktide 2 ja 3 vaheline osa) ja takistist R_H , kus mõõdetakse sensori ja takisti R_H summaarne pingelang. Hiljem lahutatakse sensori takistusest takisti R_H väärtus.

R_H on paigutatud sensoris viigu 3 ja maa vahele (mitte operatsioonvõimendi A_1 väljundi ja sensoris viigu 1 vahele) kindlatel kaalutlustel. Nimelt kasutab kogu mõõtesüsteem ühte analoog-

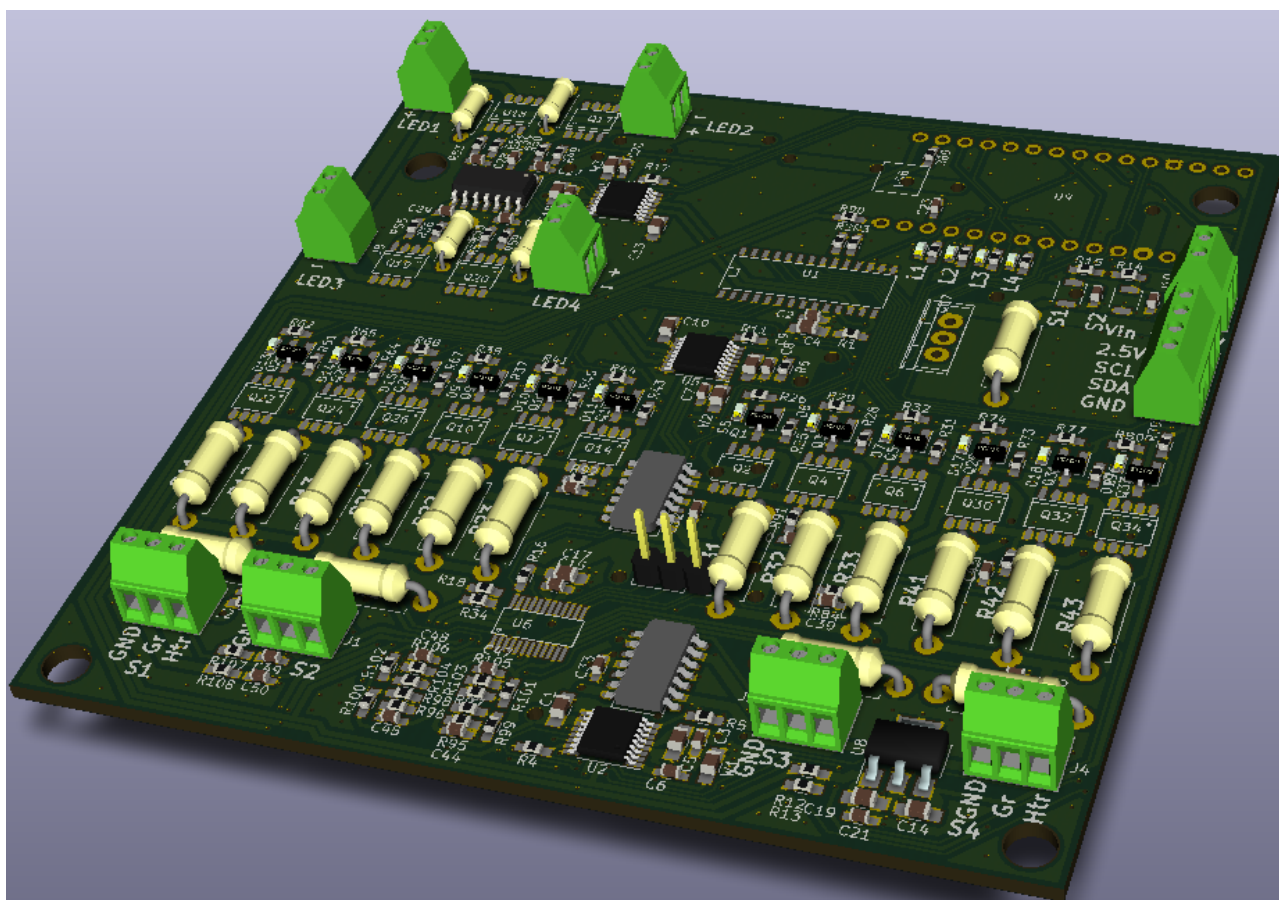
digitaalmuundurit ning selle mõõtevahemikuks on valitud 0 – 1,225 V. Antud mõõtevahemik on oluline kuna suurema mõõtepinge korral oleks grafeenil eralduv võimsus liialt suur. Samas ahju kütmiseks kasutatakse pinget kuni 5 V. Sensori ahju takistus on keskmiselt 100 Ω ning kasvab kõrgetel temperatuuridel umbes 200 Ω -ni. Ahju kuumutamiseks peab seda läbiv voolutugevus olema umbes 20 mA ehk takisti R_H väärtus peab olema võimalikult väike, et ei piiraks liialt ahju läbivat voolutugevust. Kui ahju ja takisti R_H kohad ära vahetada, peaks R_H väärtus olema kordades suurem ahju takistusest, et mõõdetav pinge jääks vahemikku 0 – 1,225 V. See omakorda ei võimaldaks vajalikke mikrokuumuti temperatuure saavutada. Vajaduse korral, kui ahju temperatuuri määramine pole oluline, on reaalses rakenduses võimalus takisti R_H ning sensori kohad ära vahetada.

Mõlemaks pingeallikaks on digitaal-analoogmuundurid AD5684, nende väljundisse on ühendatud pingejärgijad (operatsioonvõimendi AD8534), mille maksimaalne väljundvool on 250 mA. Operatsioonvõimendite A_1 ja A_2 väljunditega on ühendatud takisti-kondensaator paarid R_1 , C_1 ja R_2 , C_2 , mis hoiavad vastavad operatsioonvõimendid stabiilsena ka mahtuvuslike koormuste korral.

Mõõtmisteks kasutatav MAX1230 analoog-digitaalmuundur laeb mõõtmist alustades umbes 0.6 μ s jooksul täis sisemised kondensaatorid, summaarse mahtuvusega umbes 24 pF. Minimeerimaks antud mõju mõõdetavale pingele, on joonisel 4 olevatesse blokkidesse 1 ja 2 lisatud takistititest R_{ft} ja kondensaatoritest C_{ft} moodustuvad madalpääsfiltrid. Blokis 2 olev operatsioonvõimendi A_3 on lisatud sensoril tekkiva pingelangu võimendamiseks. Kondensaator C_3 filtreerib operatsioonvõimendi A_3 sisendilt kõrgsagedusliku müra.

Sensori konstruktsioonist tingituna kasutavad kütteosa ja sensori mõõteosa osaliselt sama vooluahelat ning seetõttu ei ole võimalik korraga määrata ahju ja sensori takistust. Probleemi lahendamiseks on võimalik näiteks ahju kuumutamine lõpetada, mõõta sensori pingelang ning taastada ahju kuumutamine. Kui kirjeldatud protsess on piisavalt kiire, ei jõua ahju temperatuur palju muutuda ning mõju mõõtetulemusele on tühiselt väike.

2.3. Mõõteseadme ülevaade



Joonis 7: Mõõteseadme 3D vaade programmis KiCad.

Mõõteseadme skeem ja trükkplaat loodi vabavaralise elektroonika disaini jaoks loodud programmiga KiCad. Joonisel 7 on näha mõõteseadme lõpplahendus. Pildil on mitmed komponendid puudu, kuna puudusid vastavad 3D mudelid. Koostatud trükkplaat on 2-kihiline ning väliskülgede pikkused on 10 x 10 cm.

Trükkplaadi üleval vasakus nurgas on neli volugeneraatorit, millega reguleeritakse valgusdioodide valgusintensiivsust. Üleval paremas ääres on kaks kruviterminali. Üks on toitepinge jaoks ning teise külge saab ühendada õhutemperatuuri ja niiskuse sensori. Horisontaalselt trükkplaadi keskel paiknevad kõik takistite valijad. Alumise serva lähedal on neli kolmest kruviterminali, kuhu ühendatakse gaasisensorid. Iga kruviterminali taga on näha 3 takistit, mida saab elektrooniliselt pingejagurisse lülitada. Kruviterminalide taga, terminaliga paralleelselt paiknevad takistid moodustavad pingejaguri sensori mikrokuumutiga.

Antud lahendus võimaldab korraga testida kuni nelja sensorit ning täidab punktis 2.1 püstitatud nõudeid.

2.4. Tarkvara

2.4.1. Mõõteseadme püsivara

Mõõteseadme püsivara on kirjutatud PlatformIO arenduskeskkonnas (IDE – ingl k *Integrated Development Environment*), mis võimaldab taustal kasutada Arduino raamistikku, samaaegselt lisades sellele funktsionaalsust. Programm on kirjutatud C++ programmeerimiskeeles, mis võimaldab Arduino programmeerimisel kasutada ka objektorienteeritud lähenemist.

Mikrokontrollerit saab programmeerida ülesandeid täitma katkestuste toimumisel või kasutades järjestikust lähenemist, kus mikrokontroller täidab järjest peatsüklis olevaid käske. Katkestus on riistvara või tarkvara poolt mikrokontrollerile saadetud signaal, mis annab teada kui mingi sündmus vajab kohest tähelepanu. Katkestuse toimumisel hakkab mikrokontroller täitma koodi, mis oli selle toimumisel ette nähtud. Pärast katkestuse programmi täitmist jätkab mikrokontroller poolelijäänud programmi täitmist. Arduino Nano kasutab AVR ATmega328 mikrokontrollerit, kus iga katkestus on seotud mingi kindla sündmusega. Neid katkestusi saavad tekitada loendurid, andmesideliidesed, osad sisend-väljundviigud ja mitmed muud funktsioonid.

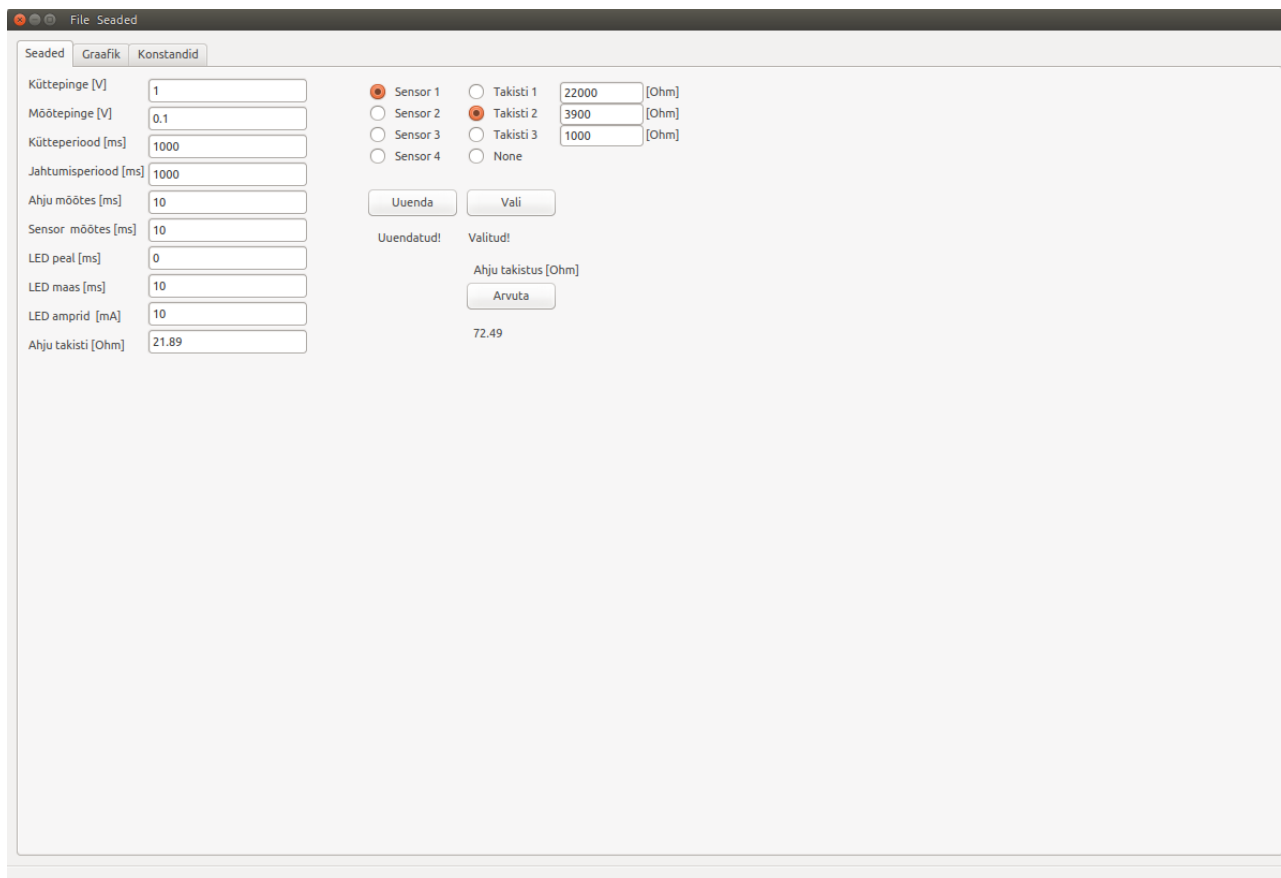
Kuna katkestused katkestavad käimasoleva programmi täitmise, võivad nad rikkuda andmeid, mida põhiprogramm enne katkestust kasutas. Lisaks, kui katkestuse ajal on järgnevad katkestused keelatud, võivad osad katkestused täitmata jääda. Lubades katkestuste ajal järgnevate katkestuste toimumised, tekivad uued ohud.

Antud mõõteseadme programmeerimisel kasutati sensorite ja valgusdiodide töö juhtimiseks järjestikust lähenemist ning andmeside arvutiga kasutab katkestusi. Lisaks hoitakse katkestuse täitmisel teostavad ülesanded võimalikult lühikesena. Saades arvutilt andmeid, salvestatakse need puhvrissi ning jätkatakse peatsükliga. Peatsüklil perioodiliselt kontrollib puhvrit ning nähes seal midagi uut, asub mikrokontroller saadud andmeid töötlemas.

Valgusdiodide ja sensorite töö ajastamiseks loendab sisemine loendur millisekundeid. Peatsüklis vaadatakse mitu millisekundit on eelmisest sündmusest möödas ja mis on seadme hetkeolek. Kui eelmisest sündmusest on möödas rohkem millisekundeid kui on kasutaja määranud, täidetakse vastav käsk. Sellest tulenevalt ei ole võimalik näiteks millisekundist lühemaid kütteimpulsse tekitada. Kuna antud mikrokontrolleri taktsagedus on 16 MHz, toimub 1 ms jooksul 16000 töötakti. Kõigi sensorite kõigi parameetrite kontrollimiseks kulub umbes 1000 töötakti.

2.4.2. Kasutajaliides

Mõõteseadme kasutajaliides on kirjutatud Python programmeerimiskeeles. Graafiline liides loodi PyQt4 abil, mis võimaldab Pythonis kasutada firma Qt platvormiülest rakenduste raamistikku (ingl k *application framework*). Graafikute joonistamiseks kasutati suurte andmekoguste reaalajas kuvamiseks optimeeritud teeki PyQtGraph. Kasutajaliidese kujundamiseks kasutati Qt4 konstruktor tööriista (ingl k *Qt4 Designer*).

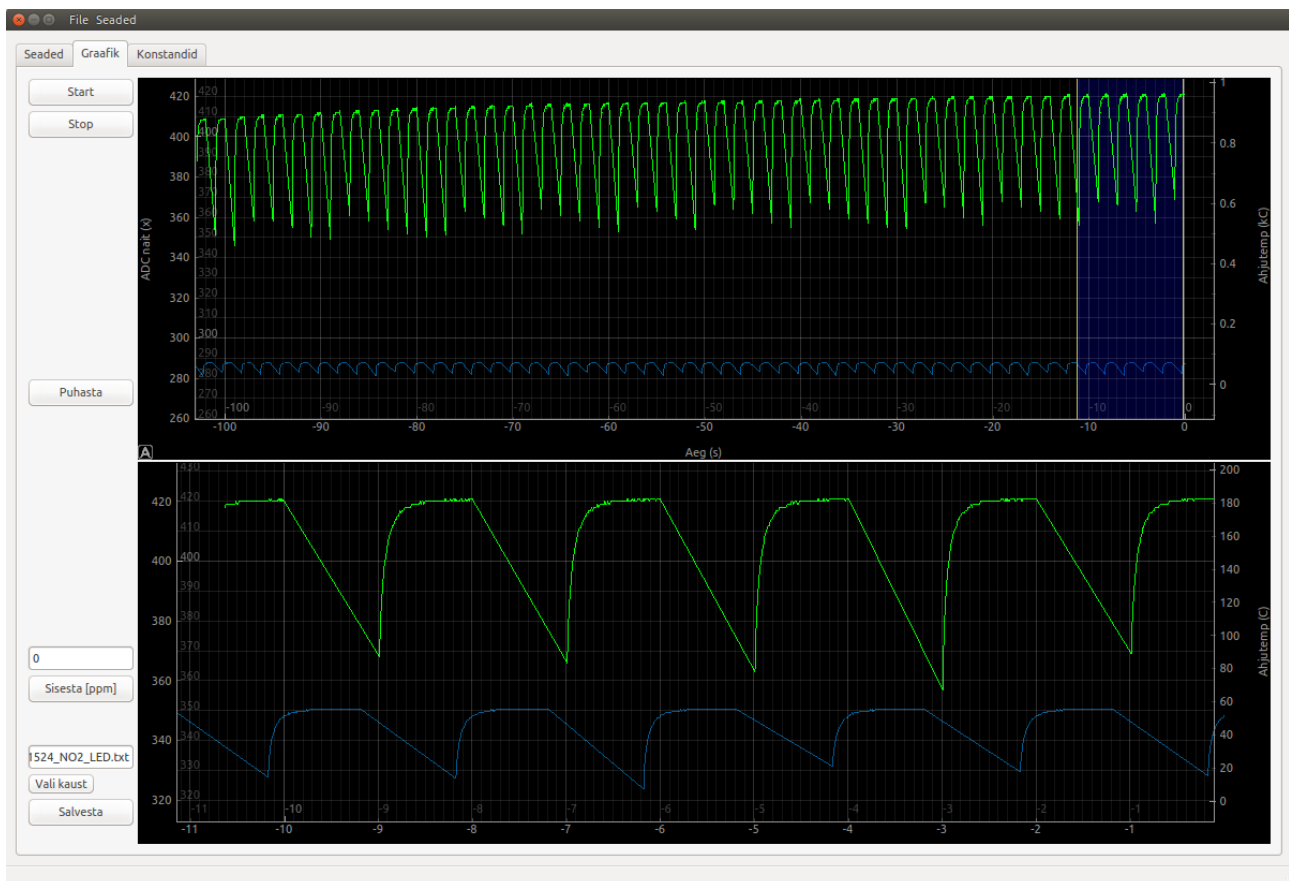


Joonis 8: Näidis mõõteseadme jaoks loodud kasutajaliidese seadete aknast.

Kasutajaliides võimaldab reaalajas varieerida igal sensori kuni kümmet parameetrit. Nende abil saab määrata sensori takistuse mõõtmise ja mikrokuumuti kütmise pinget, kütte- ja jahtumistsükli kestvust koos erinevate mõõtesammudega ning valgusdiodi läbiva voolutugevuse ja valgustustsükli pikkust.

Lisaks saab valida, mis väärtusega takistit kasutades sensori mõõtmisi sooritatakse. Kui parameetrid on uuendatud või takisti valitud, annab sellest teada märkis vastava nupu all. Pärast sensori vahetust tuleb vajutada nupule arvuta, misjärel programm leiab mikrokuumuti takistuse toatemperatuuril. Seda väärtust kasutatakse kuumuti temperatuuri arvutamiseks seadme töö käigus.

Pärast mingi parameetri muutmist tuleb vajutada ühele nuppudest uuenda või vali. Selle käigus salvestatakse uuendatud parameetrid programmi algseadete faili.



Joonis 9: Näidis mõtteseadme jaoks loodud kasutajaliidese graafikute aknast.

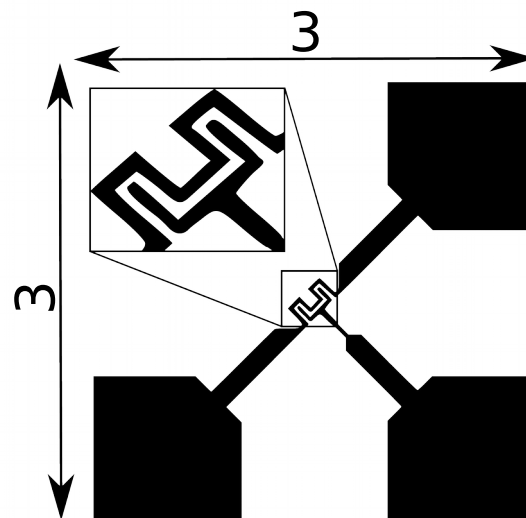
Kasutajaliidese graafikute osa (joonis 9) kuvab reaajas sensori takistusele vastavad analoog-digitaalmuunduri väärtused (roheline graafik) ning mikrokuumuti temperatuuri, mis arvutatakse analoog-digitaalmuunduri väärtusest automaatselt (sinine graafik). Kuna mikrokuumuti ja sensori takistust ei saa korraga mõõta, on graafikul järsud hüpped piirkondades, kus mõõtmisi ei toimu. Kahest joonisel 9 olevast graafikust ülemine kujutab kõiki mõõtepunkte ning alumisel graafikul on suurendatud vaade. Lisaks on võimalik graafikuid puhastada või tööle panna ja seisma jätta.

Mõõtmiste käigus lisatava gaasi kontsentratsiooni jäädvustamiseks on paremal all ääres vastav tekstiväli. Antud versiooniga peab kasutaja meeles pidama, mis gaasi lisati. Ühe lahendusena saab salvestatava faili nimesse jätta vastava märke.

3. Eksperimendi ülesseade

3.1. Sensori pakendamine

Sensori ehitus on kujutatud joonisel 10. Musta värvi alad kujutavad polüimiidkilel platinast pindasid, mida kasutatakse sensori kuumutamiseks ja sensori takistuse mõõtmiseks. Alt vasakult üles paremale kulgev rada on mikrokuumuti osa, millest voolu läbi juhtides saab sensori temperatuuri tõsta. Mikrokuumuti on eraldi suurendatult välja toodud joonise üleval vasakus nurgas. Grafeen on sensori keskel oleva mikrokuumuti peal ning takistust mõõdetakse kahe haruga kahvli ja ahju vahel. Selleks kasutatakse joonisel all paremal asuvat kontaktpinda ning ühte kahest mikrokuumuti kontaktpinnast.

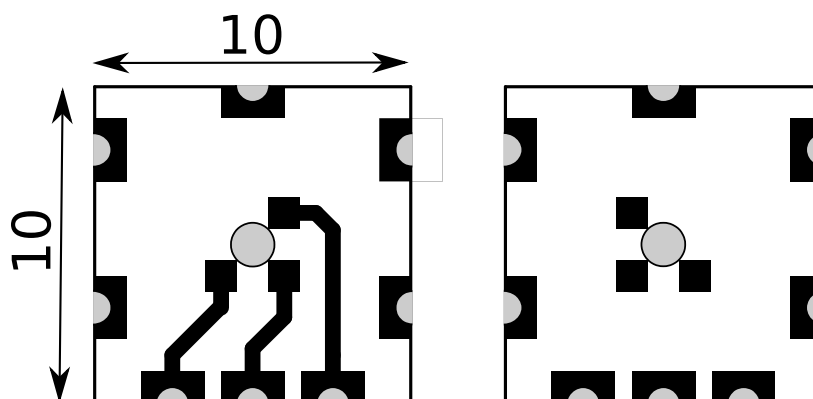


Joonis 10: Sensor pealtvaates (mõõdud on millimeetrites) (mikrokuumuti osa suurendatult).

Sensori pakendamiseks töötati antud töös välja tehnoloogia, mis võimaldab selle fikseerida kahe plaadi vahele, jättes gaasi ligipääsuks ning sensori valgustamiseks keskele ava ning tuues kontaktpinnad pakendi küljele. Antud lahendus võimaldab säästa sensori platinast kontaktpindu, mis mitmekordse kasutamise juures kulusid vedrukontaktide kasutamisel kiiresti ning võimaldab teha sensoriga katseid väljaspool mõõtekambrit.

Sensori pakend on kujutatud joonisel 11, kus hallid alad kujutavad avasid ning kullaga (ENIG) kaetud vaskpinnad on musta värvi. Musta värvi alad on ülejäänud pinnast õhukese metallikihi jagu kõrgemal. Pakend on tellitud elektroonika trükkplaatide tootvast ettevõttest Brandner OÜ.

Pakendi keskel oleva ava ümber on näha kolme kontaktpinda, mis oma kujult ning asetuselt ühtivad joonisel 10 kujutatud sensori kontaktpindadega. Pakendamise käigus tõstetakse sensor joonisel 11 kujutatud vasakpoolsele plaadile ning nende kontaktpinnad seatakse



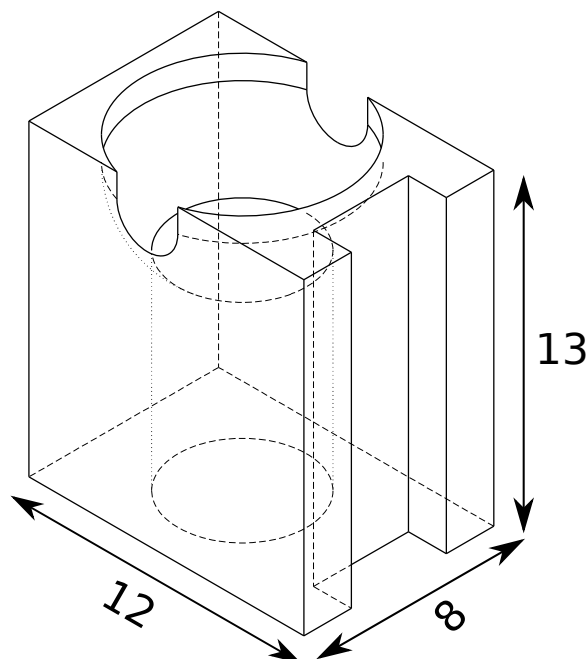
Joonis 11: Sensori pakend (mõõdud on millimeetrites).

omavahel kattuma. Seejärel tõstetakse esimese plaadi peale joonisel 11 kujutatud parempoolne plaat ning sensor surutakse tugevalt kahe plaadi vahele. Plaatide keskel olevaid avasid kaetuna hoides suletakse pakend, jootes omavahel kokku plaatide äärtes paiknevad metalliseeritud poolavad.

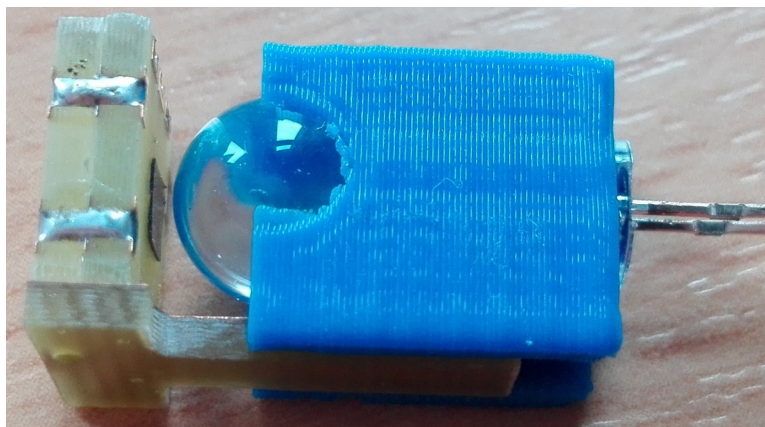
Sensori optiliseks ergastamiseks kasutatakse valgusdiodi, mida on võimalik kiirelt sisse ja välja lülitada ning sealjuures erinevaid valgusintensiivsuseid kasutada. Valguse sensorile koondamiseks kasutatakse kerakujulist läätse, mis tuleb kuidagi sensori ja valgusdiodiga ühildada.

Joonisel 12 on kujutatud valgusdiodi ja läätse omavahel fikseerimiseks mõeldud hoidik. Hoidiku ülaosas on poolkera kujuline ava, kuhu käib 8 mm diameetriga kerakujuline lääts. Alumisest otsast algava silindrilise õõnsuse sisse kinnitatakse valgusdiod. Sensori ja valgusdiodi ning läätse hoidiku omavahel sidumiseks on hoidiku küljel süvend, kuhu sisse selleks loodud sensori alus surutakse. Sensori pakend on omakorda joodetud aluse külge ning alust süvendis liigutades on võimalik sensor fookuskaugusesse paigutada.

Joonisel 13 on näidis pakendatud sensorist. Valgusdiodi ja läätse hoidik on 3D prinditud sinist värvi PLA (PLA – ingl k *Polylactic Acid*) materjalist.

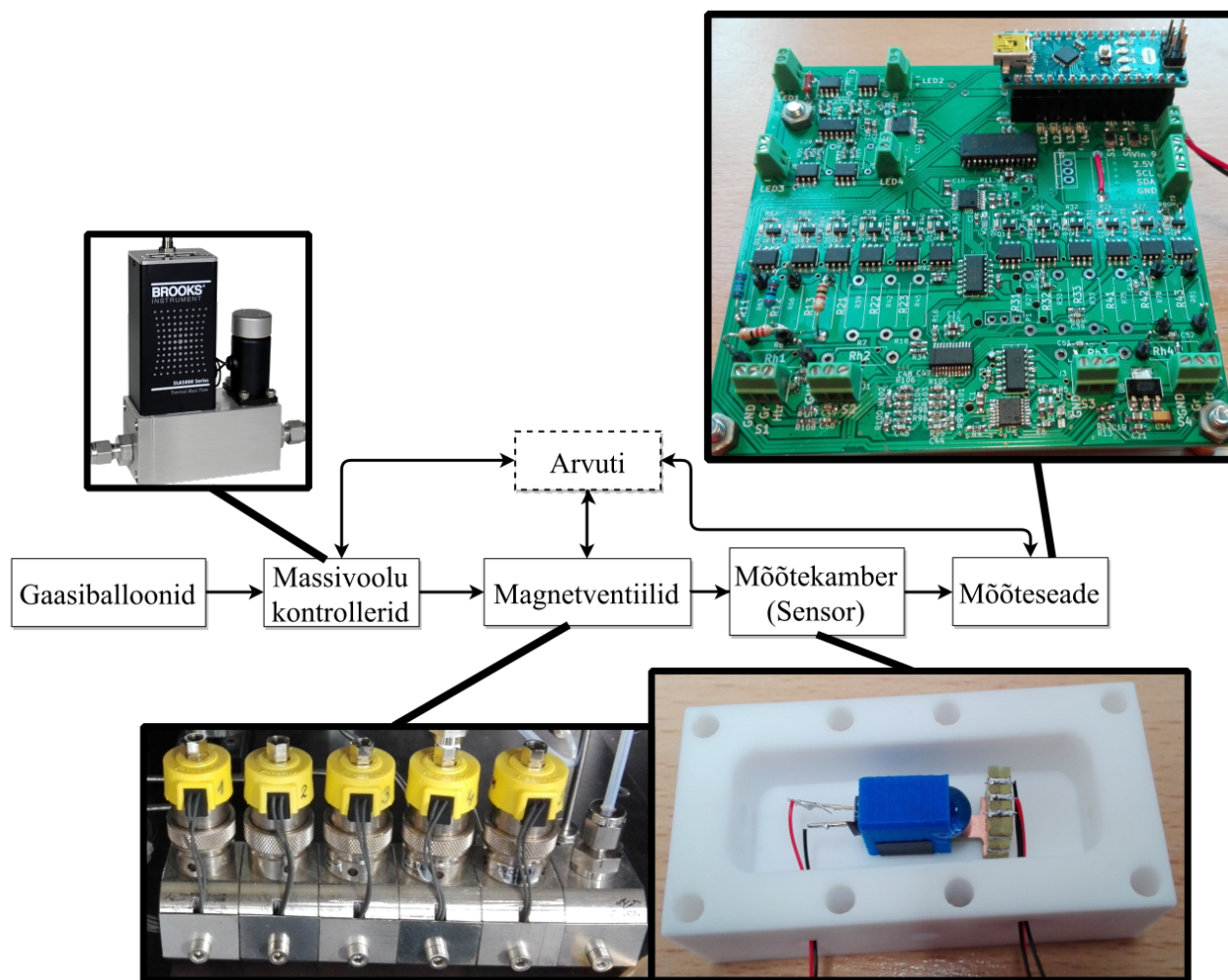


Joonis 12: Valgusdiodi ja läätse hoidik.



Joonis 13: Näidis pakendatud sensorist.

3.2. Kogu katsesüsteem



Joonis 14: Katsesüsteemi skeem.

Katse ülesseade saab lihtsustada kolmeks peamiseks osaks. Esimeses osas on gaasiballoonid, massivoolu kontrollid (MFC – ingl k *Mass Flow Controller*), magnetventiilid ning mõõtekamber, mis varustavad sensorit erinevate gaasidega. Teises osas olev mõõteseade kontrollib mikrouumuti ja valgusdiodi töörežiime, sooritades samaaegselt mõõtmisi. Viimases osas on arvuti, mis juhib kogu süsteemi tööd ning salvestab mõõtetulemused faili.

Sobiva kontsentratsiooniga gaasi saamiseks varieeritakse gaaside voolukiiruseid, hoides summaarset voolukiirust muutumatuna. Magnetventiile kasutatakse vajadusel torustiku läbipuhumiseks. Gaasiballoonides olevate gaaside kontsentratsioonid on teada ning massivoolu kontrollid võimaldavad iga gaasi voolukiirust eraldi muuta. Teades iga gaasi voolukiirust saab arvutada mingi gaasi suhtelise vooluhulga summaarse vooluhulga suhtes, millest omakorda saab arvutada mõõtekambrisse jõudva kontsentratsiooni, korrutades suhtelise vooluhulga

kontsentratsiooniga gaasiballoonis. Antud meetodiga saab mõõtekambrisse jõudvat gaasi kontsentratsiooni võrreldes gaasiballoonis olevaga ainult vähendada. Kontsentratsiooni tõsta võimalik ei ole.

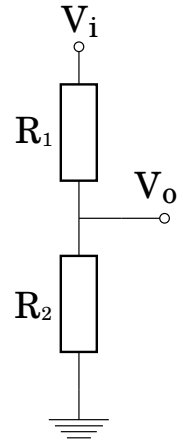
4. Metoodika

4.1. Pingejaguri takisti valimine

Pingejaguri takisti R_1 valikul võib lähtuda kahest eeldusest. Esimesel juhul on vaja võimalikult suurt väljundpinge V_o muutumise vahemikku. Teisel juhul peab väike takisti R_2 muutus esile tooma võimalikult suure väljundpinge muutuse. Mõlemat olukorda on järgnevalt uuritud.

4.1.1 Suurim väljundpinge muutuse vahemik

Paremal oleval joonisel takisti R_2 on sensoriks, mille takistus muutub ning tuleb leida mõõtmisteks sobivaim takisti R_1 väärtus. Eesmärgiks on leida R_1 väärtus, millega väljundpinge muutus toimub kõige suuremas vahemikus.



Joonis 15:
Pingejagur.

Pingejaguri valem on

$$V_o = \frac{R_2}{R_2 + R_1} V_i \quad (1)$$

Väljundpinge on kõige suurem, kui sensori takistus on oma maksimaalse väärtuse juures R_{2Max} ning väljundpinge on kõige väiksem, kui sensori takistus on oma minimaalse väärtuse juures R_{2Min} .

Leidmaks suurim võimalik väljundpinge muutuste vahemik, tuleb lahendada ekstreemumülesanne takisti R_1 suhtes.

$$\frac{\partial}{\partial R_1} \left(\frac{R_{2Max}}{R_{2Max} + R_1} - \frac{R_{2Min}}{R_{2Min} + R_1} \right) = 0 \quad (2)$$

Pärast tuletuse võtmist ning ühisele nimetajale viimist.

$$-\frac{R_{2Max}}{(R_{2Max} + R_1)^2} + \frac{R_{2Min}}{(R_{2Min} + R_1)^2} = \frac{-R_{2Max} \cdot (R_{2Min} + R_1)^2 + R_{2Min} \cdot (R_{2Max} + R_1)^2}{(R_{2Max} + R_1)^2 \cdot (R_{2Min} + R_1)^2} = 0 \quad (3)$$

Pärast osade liikmete välja taandamist.

$$\frac{R_{2Min}}{(R_{2Min} + R_1)^2} - \frac{R_{2Max}}{(R_{2Max} + R_1)^2} = 0 \quad (4)$$

$$R_1^2 = R_{2Max} \cdot R_{2Min} \Rightarrow R_1 = \sqrt{R_{2Max} \cdot R_{2Min}} \quad (5)$$

Ehk väljundpinge muutus toimub kõige suuremas vahemikus, kui $R_1 = \sqrt{(R_{2Max} \cdot R_{2Min})}$.

Selleks on vaja eelnevalt teada, mis vahemikus sensori takistus muutub. Kui takistuse muutuse vahemik pole täpselt ette teada, tuleks varasema kogemuse põhjal võtta muutuseks mingi protsent sensori algsest takistusest.

4.1.2. Suurim tundlikkus

Teine variant on leida takisti R_1 väärtus, mille juures väikese takisti R_2 muutuse juures väljundpinge muutub kõige rohkem. Selleks tuleb esmalt leida pingejaguri valemis tuletis R_2 suhtes. Arvutuse lihtustamiseks on sisendpinge väärtuseks $V_i = 1$.

$$\frac{\partial}{\partial R_2} \left(\frac{R_2}{R_2 + R_1} \right) = \frac{R_1}{(R_1 + R_2)^2} \quad (6)$$

Saadud vastus iseloomustab väljundpinge muutuse kiirust, varieerides takisti R_2 väärtust.

Leidmaks takisti R_1 väärtuse, mille juures väikese takisti R_2 muutuse juures on väljundpinge muutus kõige suurem, tuleb omakorda otsida saadud lahendusest ekstreemumpunkti takisti R_1 suhtes.

$$\frac{\partial}{\partial R_1} \left(\frac{R_1}{(R_1 + R_2)^2} \right) = \frac{R_2 - R_1}{(R_1 + R_2)^3} = 0 \quad (7)$$

Antud juhul on lahendiks $R_2 = R_1$.

Kokkuvõttes tuleb takisti valikul otsustada, kas oluline on suur väljundpinge muutuse vahemik või väikeste sensori takistuse muutuste parem eristamine. Kui $R_{2\text{Max}}$ ja $R_{2\text{Min}}$ vahe pole suur, on lihtsam kasutada reeglit $R_1 = R_2$.

4.2. Mikrokuumuti temperatuuri arvutamine

Teades mikrokuumuti takistuse väärtust mingil kindlal temperatuuril ning lugedes takistuse temperatuuriteguri konstantseks, saab mikrokuumuti temperatuuri arvutada järgnevast lineaarsest lähendusest

$$R(T) = R_0(1 + \alpha(T - T_0)) \quad , \quad (8)$$

kus α on takistuse temperatuuritegur, T_0 algne temperatuur ning R_0 algne takistus. Tuleb avaldada hetke temperatuur T

$$T = \frac{R - R_0(1 - \alpha T_0)}{R_0 \alpha} = T_0 + \frac{R}{R_0 \alpha} - \frac{1}{\alpha} \quad . \quad (9)$$

Avaldades pingejaguri valemist (1) takisti R_1 (mõõteskeemis on mikrokuumuti R_1 ning sellega järjestiku olev takisti on R_2)

$$R_1 = \frac{V_i - V_o}{V_o} R_2 \quad , \quad (10)$$

ning arvestades ka analoog-digitaalmuunduri näidust x pinge arvutamise valemit

$$V_o = \frac{x}{4096} V_{Ref} \quad , \quad (11)$$

kus $V_{Ref} = 1,225 V$ on analoog-digitaalmuunduri referentspinge väärtus, saab valemite (10) ja (11) valemisse (9) asendades lõpptulemuseks

$$T = T_0 + \frac{\frac{V_i - \frac{x}{4096} V_{Ref}}{\frac{x}{4096} V_{Ref}} R_2}{R_0 \alpha} - \frac{1}{\alpha} \quad . \quad (12)$$

4.3. Sensori takistuse arvutamine

Sensori takistuse arvutamine käib sarnaselt varasemale, pingejaguri valemi põhjal. Erinevusena peab seekord arvestama lisaks veel kolmanda takistiga. Väljundpinge V_o valem avaldub kujul

$$V_o = \frac{R_{Gr} + R_H}{R_S + R_{Gr} + R_H} V_i \quad , \quad (13)$$

kus R_S on pingejaguri püsitakisti, R_{Gr} sensori takistus, R_H mikrokuumuti takistus ning V_{DAC} sisendpinge. Sensori takistus R_G avaldub kujul

$$R_{Gr} = \frac{R_S V_o + R_H (V_o - V_i)}{V_i - V_o} \quad . \quad (14)$$

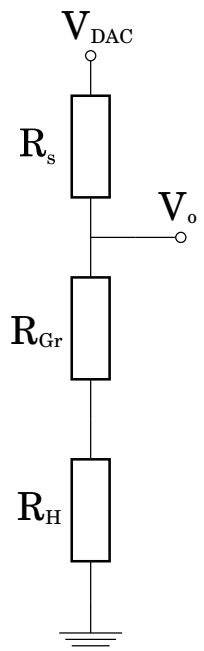
Kuna mõõteskeemis on digitaal-analoogmuunduri väljundiga jadamisi pingejagur, peab sisendpinge arvutamisel arvestama ka operatsioonvõimendi nihkepingega

$$V_i = V_{DAC} - V_{offset} \quad . \quad (15)$$

Mõõteskeemis on enne analoog-digitaalmuunduri sisendit mitteinvertiiv võimendi. Õige väljundpinge saamiseks tuleb arvesse võtta antud operatsioonvõimendi võimendustegur A_v ja taaskord nihkepinge

$$V_o = \frac{\frac{x}{4096} V_{Ref}}{A_v} + V_{offset} A_v \quad . \quad (16)$$

Asendades valemid (15) ja (16) valemisse (14), saab avaldada sensori takistuse arvutamise valemi.



Joonis 16:
Pingejagur 3
takistiga.

5. Tulemused ja analüüs

Kõik mõõtmised sooritati sama katseskeemi järgi. Katse alguses hoiti sensorit vähemalt 5 minutit kuiva õhu keskkonnas (21% O₂ ja 79% N₂), seejärel lasti viieks minutiks mõõtekambrisse 8 ppm NH₃ gaasi. Järgnes uus 5 minutiline kuiva õhu tsükel, misjärel lasti kambrisse 20 ppm NH gaasi₃. Taoliste viieminutiliste NH₃ gaasi ja kuiva õhu tsüklitega vaheldumisega käidi läbi NH₃ kontsentratsioonid 8 ppm, 20 ppm, 40 ppm ja 100 ppm.

Enne mõõtmisi kuumutati sensorit 2,5 tundi 250 °C juures kuivas N₂ keskkonnas. Pärast kuumutamist seisis sensor toaõhus umbes 3 tundi, misjärel alustati mõõtmistega. Kõik mõõtmised sooritati üksteise järel, ilma pausideta.

Uuritaval sensoril oli CVD (CVD – ingl k *Chemical Vapor Deposition*) grafeen koos sellele impulss-lasersadestatud (PLD – ingl k *Pulsed Laser Deposition*) TiN ning V₂O₅ lisanditega. Sensori valmistamist on täpsemalt kirjeldatud artiklites [7, 8].

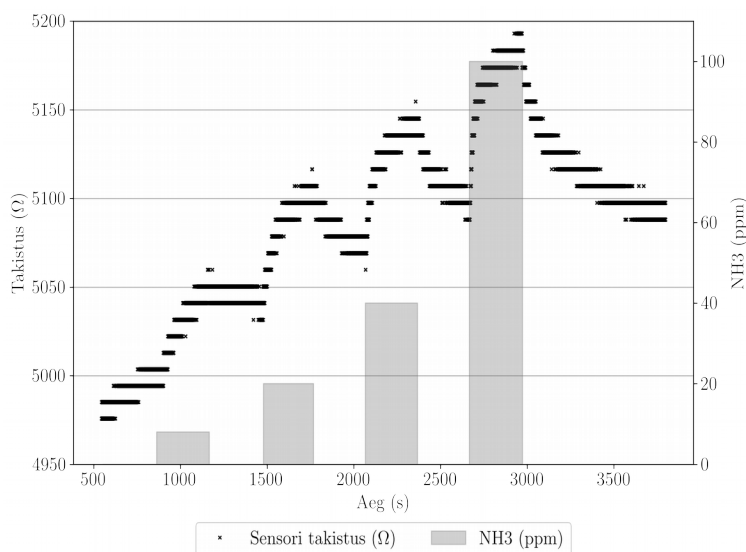
5.1. Koste ilma välise mõjutuseta

Joonisel 17 on näha sensori koste ilma UV-valguseta ja ilma kuumutamiseta. Graafikul olevad mustad ristid kujutavad sensori takistuse mõõtepunkte ja hallid tulbad näitavad NH₃ kontsentratsioone. Mustad ristid paiknevad kindlatel sirgetel analoog-digitaalmuunduri diskreetimise tõttu.

Enne esimest NH₃ tsüklit on märgata sensori takistuse kasvamist. Ilmselt on antud kasv põhjustatud sensori kuiva õhu keskkonda paigutamisest, kus takistus ei jõudnud enne mõõtmiste algust stabiliseeruda.

Kõigi NH₃ tsüklite juures on märgata takistuse kasvamist. Ühelgi korral ei stabiliseeru takistus viie minuti jooksul NH₃ keskkonnas. Iga kuiva õhu tsükli ajal hakkab sensor takistus vähenema, kuid 5 minuti jooksul algolekusse tagasi ei jõua.

Graafikult saab järeldada grafeeni on p-tüüpi juhtivusega. Kuna ammoniaak on tugev redutseerija ehk loovutab elektrone ning ammoniaagiga reageerides sensori takistus kasvab, peab grafeen olema aukjuhtivusega.



Joonis 17: Sensori koste ilma välise mõjutuseta.

5.2. Koste UV-valgusega

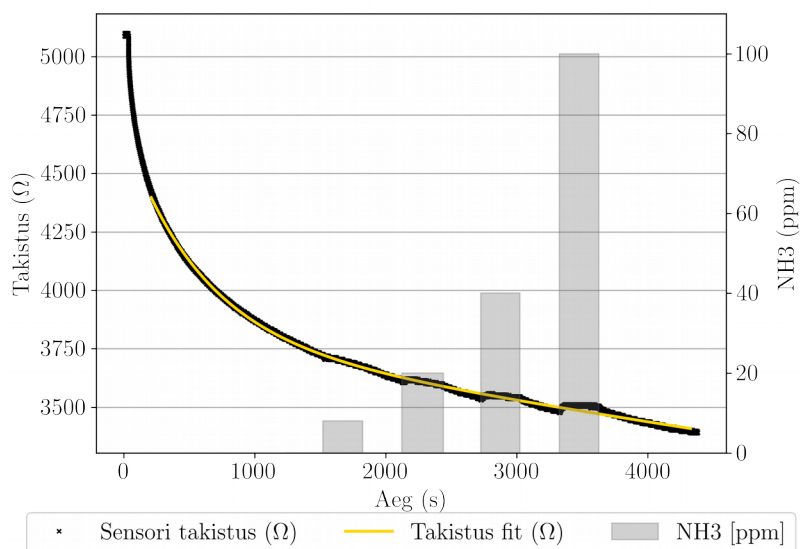
Pärast punktis 5.1. sooritatud katseseeria lõppu alustati sensori optilist ergastamist UV-valgusega. Valgusdiodi lainepikkus on 385 nm ning voolutugevus konstantselt 5 mA.

Joonisel 18 on näha sensori takistus kiire vähenemine UV-valguse all. Kuna sensori stabiliseerumisele kulub pikk aeg, alustati katseseeriaga enne sensori täielikku stabiliseerumist. NH_3

mõju paremaks hindamiseks on graafikule lisatud lähendus UV-valguse all toimuvale takistuse muutusele. Sensori koste suurust saab hinnata, vaadates sensori takistuse erinevust kollasest lähendusfunktsioonist ammoniaagi tsüklite ajal.

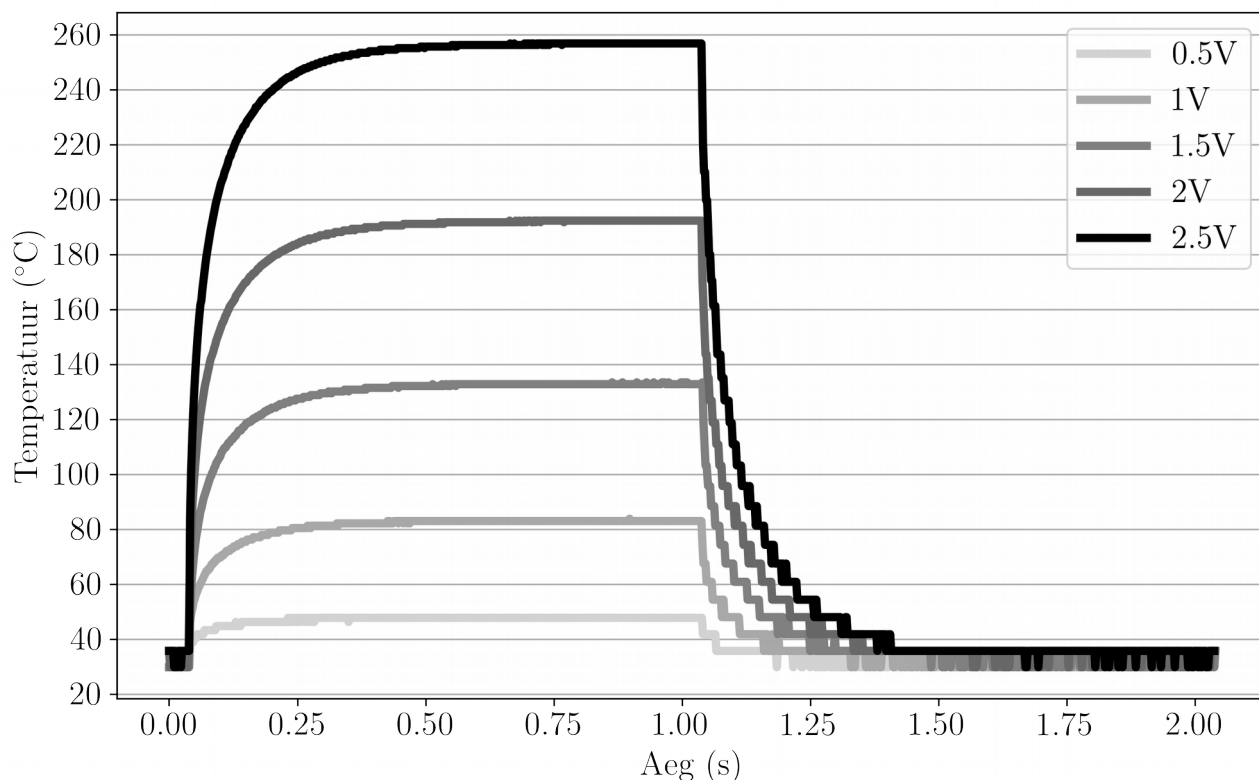
UV-valguse all on sensori koste väiksem kui ilma optilise ergastuseta tehtud katses. Näiteks 100 ppm NH_3 korral on UV-valguse käest sensori suhteline koste umbes 0,9%, ilma optilise ergastuseta oli sama NH_3 kontsentratsiooni korral suhteline koste umbes 1,5%.

Lisaks on UV-valguse all märgata takistuse muutuse stabiliseerumist umbes 2 minuti jooksul pärast NH_3 tsükli algust. Kuiva õhu tsüklite ajal taastub sensor algolekusse. Ilma optilise ergastuseta mõõtmistel sensor ei taastunud algolekusse ega stabiliseerunud NH_3 käes 5 minuti jooksul.



Joonis 18: Sensori koste UV-valguse all.

5.3. Mikrokuumuti temperatuur erinevate küttepingetega



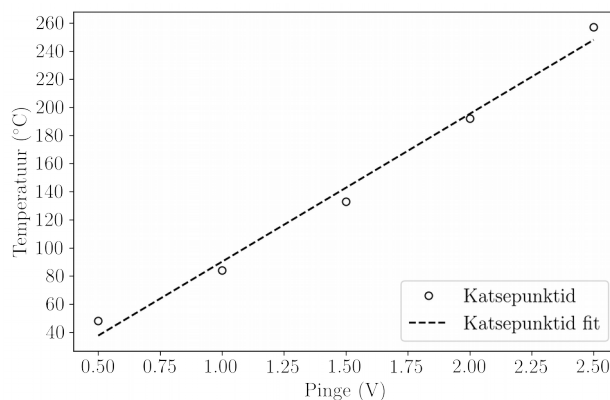
Joonis 19: Mikrokuumuti kütteimpulsid erinevate pingetega.

Joonisel 19 on näha mikrokuumuti kütteimpulsid erinevate pingetega. Iga kütteimpulss kestvuseks on 1 sekund, sellele järgneb 1 sekundiline jahtumine. Jahtumise ajal on mikrokuumuti küttepinge 0,1 V.

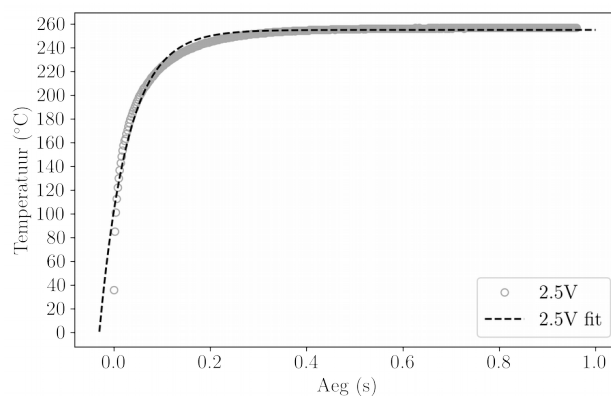
Joonisel 20 on näha seos mikrokuumuti küttepinge ja kütteimpulsi maksimaalse temperatuuri vahel. Katsepunkte lähendati sirgega.

Joonisel 21 on ühte kütteimpulssi lähendatud valemile

$T(t) - T_{amb} = P_{el} \cdot R_{therm} (1 - e^{-t/\tau})$, kus $T(t)$ on mikrokuumuti temperatuur, T_{amb} on ümbritseva keskkonna temperatuur, P_{el} on elektrilise kuumutamise võimsus ning R_{therm} on soojustakistus [16]. Lähenduse tulemusena saadi uuritava mikrokuumuti ajateguriks $\tau = 58$ ms.

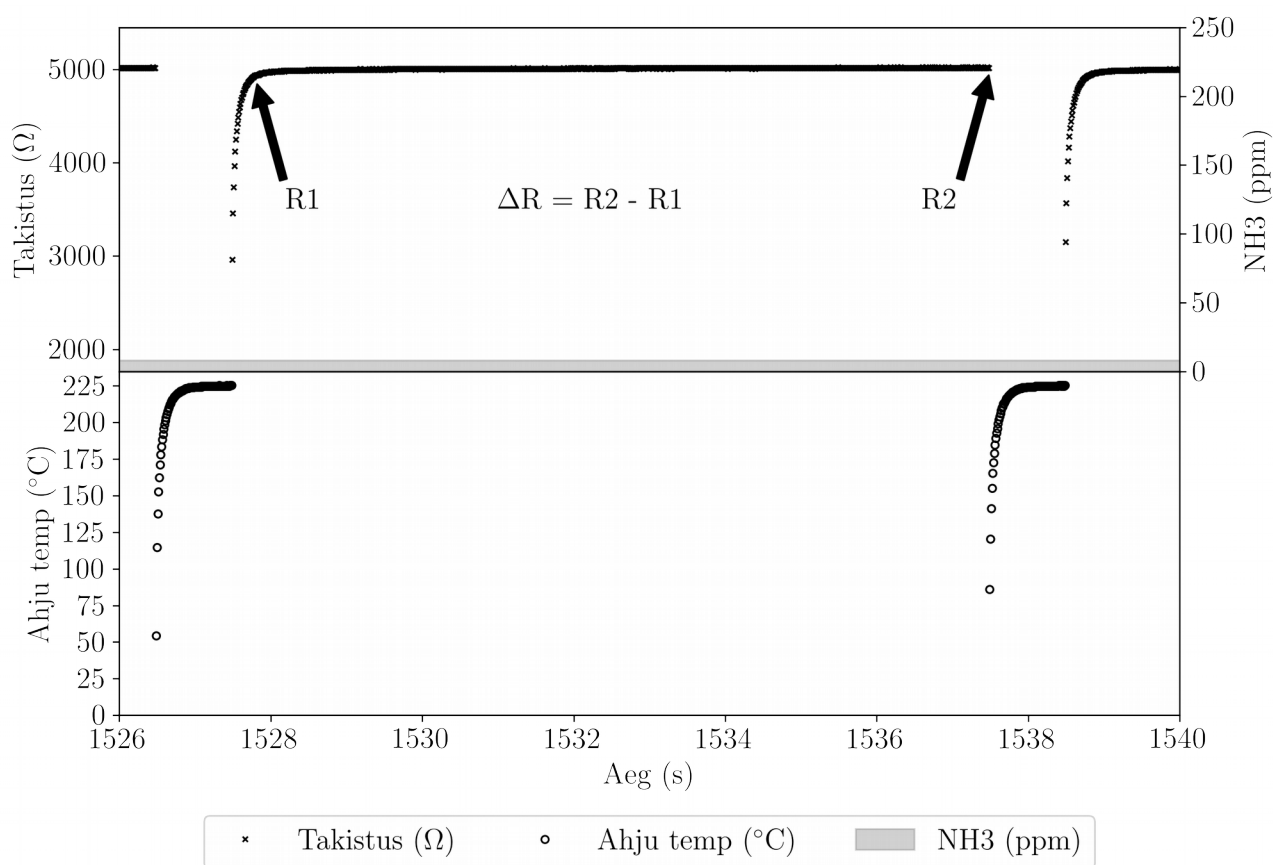


Joonis 20: Mikrokuumuti küttepinge ja maksimaalse temperatuuri vaheline seos.



Joonis 21: Eksponentlähendus mikrokuumuti kütteimpulsile.

5.4. Mõõtettsükkel impulsskütte korral



Joonis 22: Üksik sensori kütetsükkel.

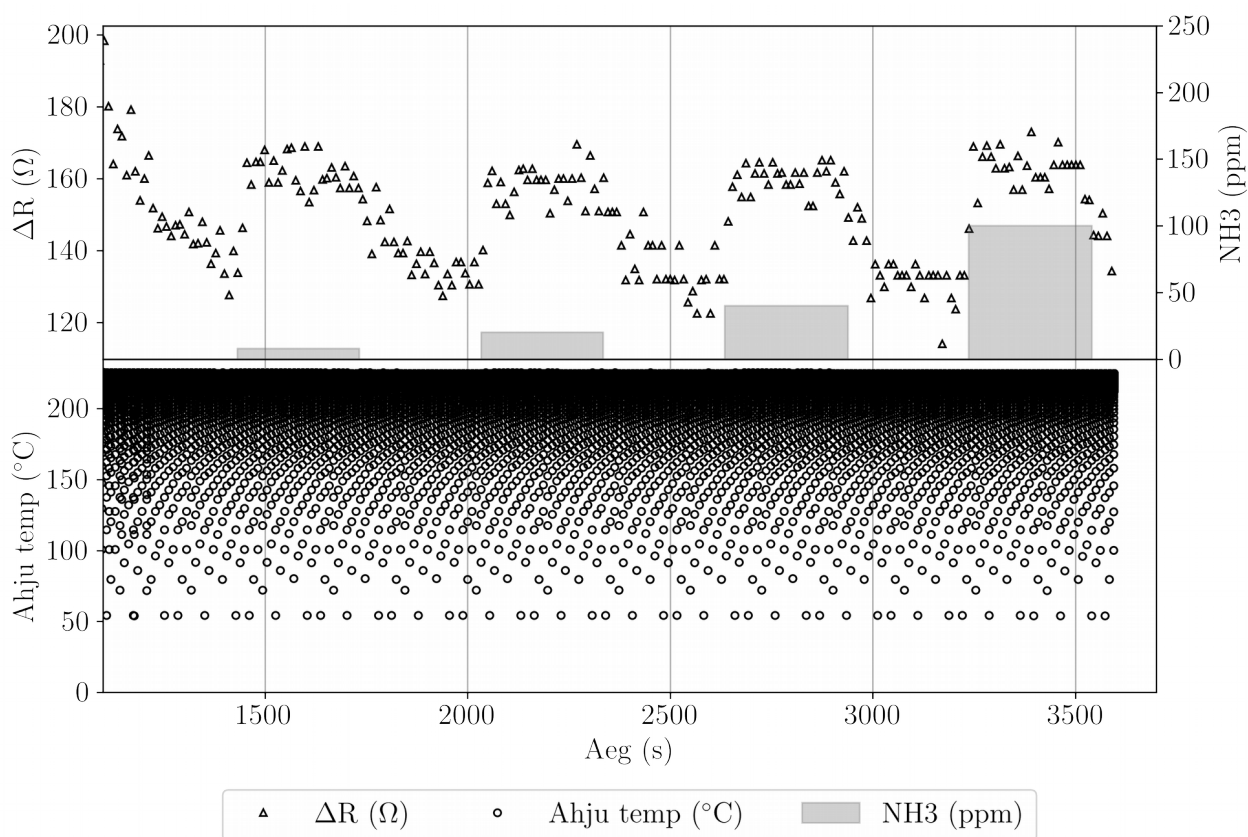
Joonisel 22 on kujutatud üksik kütetsükkel. Iga kütteimpulss kestab 1 sekundi, millele järgneb 10 sekundiline jahtumine. Alumine graafik kujutab ahju takistuse muutust ning ülemisel on sensori takistus. Alumise graafiku vasakus äärest alustab mikrokuumuti temperatuur kasvu. Pärast kütteimpulsi lõppu hakkab mikrokuumuti jahtuma, kuid graafikult seda ei näe. Sensori

konstruktsiooni tõttu ei võimalda mõõtesüsteem mikrokuumuti ja sensori takistust korraga mõõta. Samal põhjusel ei näe ka sensori takistust kütteimpulsi ajal.

Mikrokuumuti jahtumise ajal sensori takistus kasvab. Kohe pärast kütteimpulsi lõppu on sensori takistus umbes $2000\ \Omega$ väiksem kui toatemperatuuril. Kuna sensori takistuse kasv toimub mikrokuumuti jahtumisega samas ajavahemikus, saab seostada sensori takistuse varieerumise mikrokuumuti temperatuuri muutustega.

Pärast mikrokuumuti jahtumist jätkab sensori takistus aeglast muutust. Antud muutuse hindamiseks tuuakse sisse väärtus $\Delta R = R_2 - R_1$. R_2 väärtus võetakse enne uue kütteimpulsi algust ning R_1 väärtus umbes 3 ajategurit τ pärast eelmise kütteimpulsi lõppu. Kolme τ jooksul mikrokuumuti jahtub umbes 95% jagu.

5.5. Sensori koste perioodilise kuumutamisega

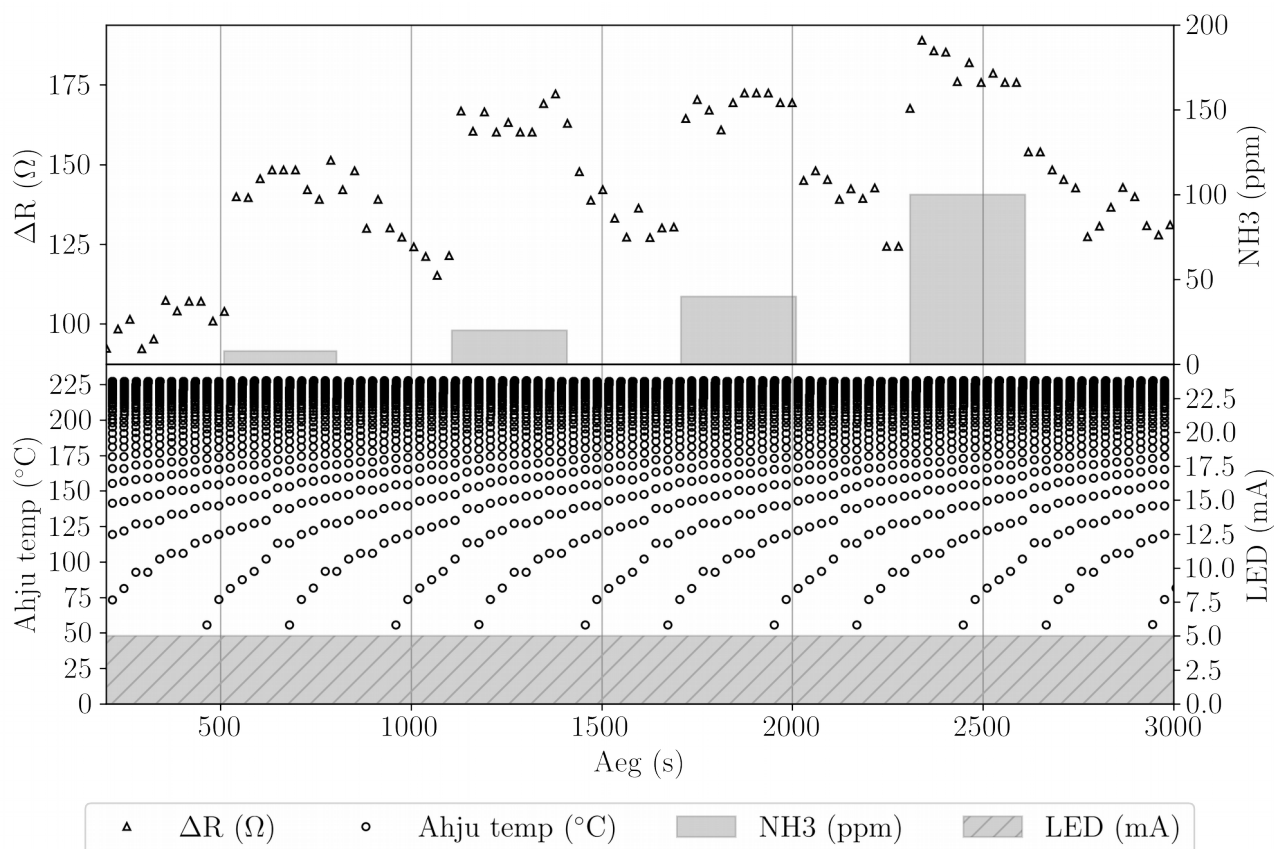


Joonis 23: Sensori koste perioodiliste kütteimpulssidega.

Joonisel 23 on kujutatud sensori koste perioodiliste kütteimpulssidega. Sensori takistuse asemel on ülemise graafiku ordinaatteljel takistuse muutus jahtumistsükli jooksul.

Kütteimpulss kestab 1 sekundi ning sellele järgneb 10 sekundiline jahtumine. Kõigi NH_3 tsüklite juures on märgata ΔR suurenemine ning taastumine kuiva õhu keskkonnas. Ei paista seost ΔR muutuse ja NH_3 kontsentratsiooni vahel. Justkui sensori takistus küllastub kõigi proovitud NH_3 kontsentratsioonide korral.

5.6. Sensori koste UV-valguse ning perioodilise kuumutamisega



Joonis 24: Sensori koste UV-valguse all koos perioodiliste kütteimpulssidega.

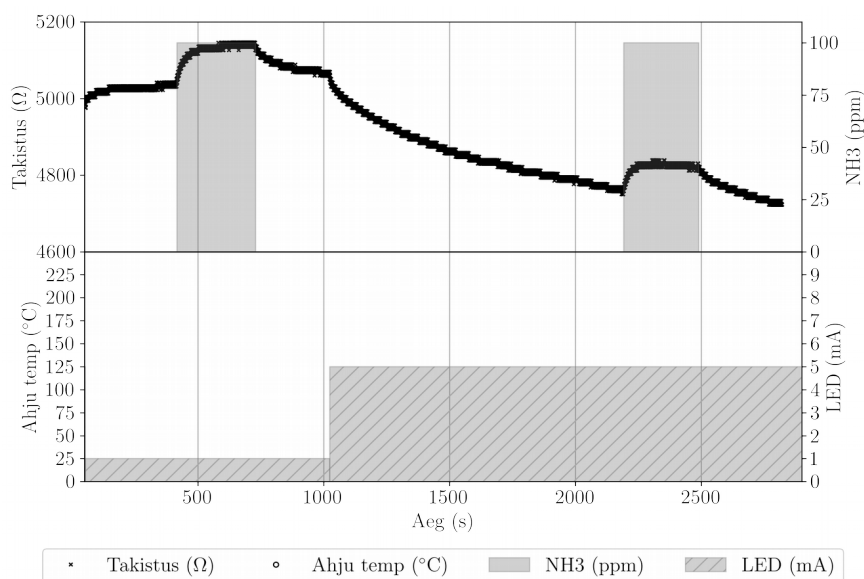
Joonisel 24 on uuritud kütteimpulsside ja UV-valguse koosmõju sensori kostele. Valgusdiodi läbiv vool on konstantselt 5 mA. Iga kütteimpulss kestab 1 sekundi, mille järel sensor jahtub 30 sekundit. On märgata takistuse muutuse suurenemist iga NH_3 tsükli ajal. Lisaks on eristatavad järjest kasvavad NH_3 kontsentratsioonid. Sensor saavutab stabiilse oleku umbes ühe jahtumisperioodi jooksul pärast NH_3 tsükli algust. Kuiva õhu käes taastumine toimub aeglasemalt.

5.7. Valguse intensiivsuste võrdlus

Joonisel 25 on võrreldud sensori kostet valguse kahe erineva intensiivsuse korral. Mõlemal korral lasti mõõtekambrisse viieks minutiks 100 ppm NH_3 . Esimeses tsüklis läbis valgusdiodi vool 1 mA ning teisel korral tõsteti vool 5 mA peale.

Kosted on mõlema intensiivsuse korral sarnased.

Suurema intensiivsusega on siiski märgata paremat taastumist.



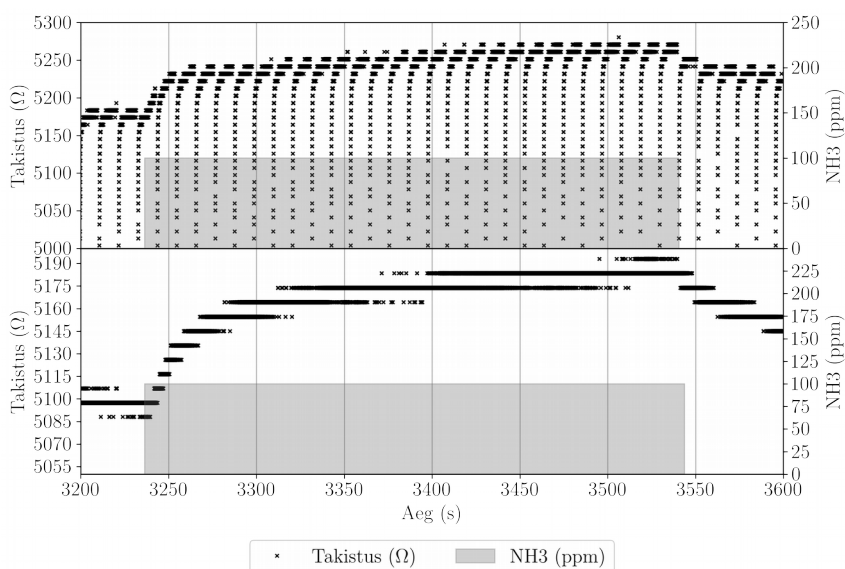
Joonis 25: Sensori koste erinevate valgusintensiivsuste korral.

5.8. Sensori koste kiiruse võrdlus

Joonisel 26 on uuritud, kas perioodilised kütteimpulsid kiirendavad sensori kostet võrreldes ilma kütteimpulssideta katsega. Mõlemal korral lasti mõõtekambrisse 100 ppm NH_3 ning uuriti kui kiirelt sensori takistus stabiliseerub.

Ülemisel graafikul on näha kiiret muutust umbes esimese 20 sekundi jooksul pärast NH_3 mõõtekambrisse laskmist.

Alumisel graafikul toimub sarnane muutus umbes esimese 50 sekundi jooksul, mille järel sensori takistus jätkab aeglast kasvu. Sarnane aeglane kasv on märgata ka ülemisel graafikul. Kuiva õhu



Joonis 26: Sensori koste kiiruse võrdlus ilma välise mõjutuseta katse (alumine graafik) ja perioodiliste kütteimpulssidega katse vahel (ülemine graafik).

käes taastub sensor umbes kahe küttetsükliga ehk 20 sekundiga, kuid mitte algolekusse. Alumisel graafikul kulub taastumisele rohkem aega.

5.9 Analüüs

Eelnevates punktides kirjeldatud kostete seletamiseks lähtume mudelist, milles sensori juhtivuse muutus on võrdeline Langmuir'i isotermiga [17]

$$\theta = \frac{Pk'_A}{Pk'_A + k_D}, \quad (17)$$

kus θ on adsorptsioonitsentrite kattetegur, k'_A adsorptsiooni kiiruse konstant, k_D desorptsiooni kiiruse konstant ning P gaasi osarõhk.

Desorptsiooni kiirus k_D sõltub temperatuurist ning valguse intensiivsusest $k_D(T, I)$. Mida kõrgem temperatuur või suurem intensiivsus, seda suurem on desorptsiooni kiiruskonstant. Sensor küllastub, kui suur osa adsorptsioonitsentritest on täidetud ehk kui θ läheneb ühele. Koste UV valguse all (p. 5.2) on kiirem ja väiksem kui ilma valguseta (p. 5.1), mis on kooskõlas asjaoluga, et valemi (17) kohaselt k_D suurenedes kattetegur väheneb. Perioodilise kuumutamisega mõõdetud kosted (p. 5.5 ja p. 5.6) ei sõltu praktiliselt gaasi kontsentratsioonist, mistõttu on ilmselt tegemist küllastunud olukorraga ($\theta \sim 1$).

Hindame ka mõõtmistel sensoril hajunud võimsust. Kui valgusdiodi kasutada 1 mA juures, kulutaks see umbes $3,3V \cdot 1mA = 3,3mW$ energiat. Ahju kuumutamiseks kulub umbes $2,5V \cdot 20mA = 50mW$ energiat, kuid kuna 5.6. tehtud katses toimus kaks sekundilist kütteimpulssi minutis, on mikrokuumuti keskmine võimsustarve $50mW/30 = 1,7mW$. Mikrokuumuti ja valgusdiodi keskmiseks võimsustarbeks tuleb kokku umbes 5 mW.

Leitud mõõtemetoodikaga on võimsustarve lähedal kaasaskantavates seadmetes rakendamiseks vajalikule tasemele. Võimsustarvet edasiseks vähendamiseks on võimalus proovida näiteks lühemaid kütteimpulsse või valguse moduleerimist.

Kokkuvõte

Gaasisensoritel oleks palju rohkem rakendusi, kui need oleksid samaaegselt piisavalt väikesed, täpsed ja energiasäästlikud. See võimaldaks neid kasutada kaasaskantavates seadmetes nagu näiteks nutitelefonis ning ühe rakendusena tuua inimestele personaalset infot neid ümbritseva õhu kvaliteedi osas. Tänapäeva gaasisensoritest kõige suurem eelis on pooljuht-gaasisensoritel, mille peamiseks puuduseks hetkel on liiga suur energiakulu.

Halb energiasäästlikkus on põhjustatud vajadusest neid sensoreid kasutamise ajal kuumutada või optiliselt ergastada. Energiakulu vähendamisel on häid tulemusi andnud pideva kuumutamise või valgustamise asemel teistsuguste režiimide proovimine.

Antud magistritöö eesmärk oli proovida vähendada grafeenist gaasisensori energiakulu, katsetades selleks nii impulsskütet kui ka sensori optilist ergastamist erinevates režiimides. Kuna puudus võimalus selliste katsete sooritamiseks, tuli ka vastav mõõteseade ehitada. Mõõteseadme ehitamine oli lõputöö teine eesmärk.

Käesolevas töös ehitati mõõteseade, mis võimaldas huvi pakkuvaid eksperimente sooritada. Selleks disainiti uus skeem ja trükkplaat ning pandi seade kokku. Mõõteseade tuli ka programmeerida ning arvutist seadme juhtimiseks kirjutati Pythonis kasutajaliides. Lisaks töötati töö käigus välja uus lahendus sensori pakendamiseks, mis võimaldas katseid sooritada.

Eksperimendi tulemusena saadi uut informatsiooni sensori käitumisest impulsskütte ja UV-valgusega. Lisaks leiti mõõtemetoodika, mida kasutades on keskmine võimsustarve umbes 5 mW. Leitud võimsustarve ei ole küll piisavalt väike nutiseadmes kasutamiseks, kuid näitab erinevate impulsskütte ja sensori optilise ergastamise režiimide potentsiaali. Antud töös jõuti teha ainult esmased mõõtmised ning võimsustarve edasiseks vähendamiseks tuleks impulsskütte ja sensori optilise ergastamise režiime senisest lähemalt uurida.

Summary

Gas sensor would have a wider range of use, if they would be small enough, energy efficient and accurate. It would allow to use them in portable devices such as a smartphone and one of the possible applications would be personal air quality monitoring. Today the most promising sensors for that are semiconductor gas sensors. Their main drawback is high energy consumption.

The high energy consumption of semiconductor gas sensors is caused by the need to heat up the sensor or irradiate it under UV light while using it. Using different heating and irradiating regimes, instead of continuously heating or irradiating the sensor under UV light have shown good results in reducing the energy consumption and keeping the sensor operational.

Main goal of this thesis was to try to reduce the power consumption of graphene based gas sensors, using different heating and irradiating regimes, instead of continuously heating or irradiating the sensor under UV light. Because there was no device capable of doing such experiments, a new one had to be built. Building of this device was the second goal of this thesis.

In this thesis a new device was built, capable of doing the needed experiments. A new schematic and a printed circuit board were designed and after that the device was assembled. Furthermore, the device had to be programmed and for managing the device, a user interface was programmed in Python. Also a new packaging method for the sensor was developed.

As a results of these experiments, new information was gathered about the sensors performance under different heating and irradiating regimes. A new measurement methodology was proposed, with average power consumption of about 5 mW. This power consumption may not be low enough to use the sensor in portable devices, but it does show the potential of using different heating and irradiating regimes. During this thesis only the basic experiments were done and in order to further decrease the power consumption, more experiments have to be done with different heating and irradiating regimes.

Kasutatud kirjandus

1. „TGS8100 MEMS air quality sensor,“ Figaro, [Võrgumaterjal]. Available:<http://www.figarosensor.com/feature/tgs8100.html>. [Kasutatud 26 Mai 2017].
2. Semiconductor Gas Sensors, edited by R. Jaaniso and O. K. Tan (Woodhead Publishing-Elsevier, Cambridge, 2013), p. 576.
3. Jaegle, M, J Wöllenstein, T Meisinger, H Böttner, G Müller, T Becker, and C Bosch-v.Braunmühl. “Micromachined Thin Film SnO₂ Gas Sensors in Temperature-Pulsed Operation Mode.” *Sensors and Actuators B: Chemical* 57, no. 1–3 (September 7, 1999): 130–34. doi:10.1016/S0925-4005(99)00074-X.
4. Espid, Ehsan, and Fariborz Taghipour. “UV-LED Photo-Activated Chemical Gas Sensors: A Review.” *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 0, no. 0 (November 10, 2016): 1–17. doi:10.1080/10408436.2016.1226161.
5. Korotcenkov, Ghenadii. *Handbook of Gas Sensor Materials - Properties*, | Ghenadii Korotcenkov | Springer. Vol. 2. Springer, 2013. <http://www.springer.com/la/book/9781461471653>.
6. Liu, Xiao, Sitian Cheng, Hong Liu, Sha Hu, Daqiang Zhang, and Huansheng Ning. “A Survey on Gas Sensing Technology.” *Sensors (Basel, Switzerland)* 12, no. 7 (July 16, 2012): 9635–65. doi:10.3390/s120709635.
7. Kodu, Margus, Artjom Berholts, Tauno Kahro, Tea Avarmaa, Aarne Kasikov, Ahti Niilisk, Harry Alles, and Raivo Jaaniso. “Highly Sensitive NO₂ Sensors by Pulsed Laser Deposition on Graphene.” *Applied Physics Letters* 109, no. 11 (September 12, 2016): 113108. doi:10.1063/1.4962959.
8. Kodu, Margus, Artjom Berholts, Tauno Kahro, Mati Kook, Peeter Ritslaid, Helina Seemen, Tea Avarmaa, Harry Alles, and Raivo Jaaniso. “Graphene Functionalised by Laser-Ablated V₂O₅ for a Highly Sensitive NH₃ Sensor.” *Beilstein Journal of Nanotechnology* 8 (2017): 571–78. doi:10.3762/bjnano.8.61.
9. Jaaniso, Raivo. “Ninaga Nutiseadmed.” *Horisont*, (June 2016): 16–18.
10. Carroll, Aaron, Gernot Heiser, and others. “An Analysis of Power Consumption in a Smartphone.” In *USENIX Annual Technical Conference*, 14:21–21. Boston, MA, 2010. https://www.usenix.org/event/usenix10/tech/full_papers/Carroll.pdf.
11. Figaro, “Low power Ammonia detection sensor,” TGS 2444 datasheet, June 2013 [Kasutatud 26 Mai 2017].
12. AMS, “Ultra-Low Power Analog VOC Sensor,” CCS801 datasheet, December 2016 [Kasutatud 26 Mai 2017].

13. SGX, “Industrial Nitrogen Dioxide Sensor,” EC4-20-NO2 datasheet, July 2016 [Kasutatud 26 Mai 2017].
14. COZIR, “Low Power, Low Profile Carbon Dioxide Sensor,” COZIR LP datasheet, January 2017 [Kasutatud 26 Mai 2017].
15. Aronova, M. A., K. S. Chang, I. Takeuchi, H. Jabs, D. Westerheim, A. Gonzalez-Martin, J. Kim, and B. Lewis. “Combinatorial Libraries of Semiconductor Gas Sensors as Inorganic Electronic Noses.” *Applied Physics Letters* 83, no. 6 (August 5, 2003): 1255–57. doi:10.1063/1.1600822.
16. Bhattacharyya, P. “Technological Journey Towards Reliable Microheater Development for MEMS Gas Sensors: A Review.” *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* 14, no. 2 (June 2014): 589–99. doi:10.1109/TDMR.2014.2311801.
17. Jaaniso, Raivo, Tauno Kahro, Jekaterina Kozlova, Jaan Aarik, Lauri Aarik, Harry Alles, Aare Floren, et al. “Temperature Induced Inversion of Oxygen Response in CVD Graphene on SiO₂.” *Sensors and Actuators B: Chemical* 190 (January 2014): 1006–13. doi:10.1016/j.snb.2013.09.068.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Riho Raabe (sünnikuupäev: 01.05.1992)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

„UV-valguse ja temperatuuriimpulsside koosmõju eksperimentaalne uurimus gaasisensori kostele“, mille juhendaja on Raivo Jaaniso,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **28.05.2017**